АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXVIII

5
ВЫПУСК

МАЙ
1954

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

О ЗАРЯЖЕННОСТИ ФОТОГРАФИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ, ВЫДЕЛЯЕМЫХ МЕТАЛЛАМИ ПРИ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

И. Л. Ройх и А. И. Щербак

Настоящая работа посвящена вопросу о заряженности фотографически активных частиц, которые выделяются металлами и действуют на фотопластинку, подобно свету.

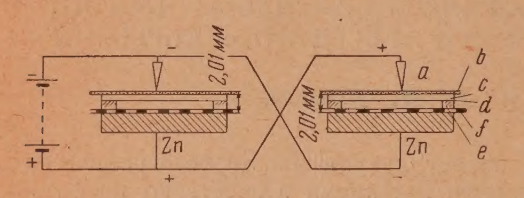
Исследования А. А. Ульяновым [1], а затем И. Л. Ройхом [2] фотографического действия металлов указывают на связь между упомянутым эффектом и процессом коррозии. Кроме того, имеются работы, авторы которых утверждают, что металлы в обычных условиях, без действия какого-либо вспомогательного фактора, выделяют заряженные частицы. В двух статьях [3], посвященных указанному вопросу, автор настаивает на выделении заряженных частиц металлами, однако он вовсе не связывает этого с окислением металлов на воздухе. Другой автор [4] наблюдал уменьшение заряда электроскопа за определенный промежуток времени в присутствии металла, поверхность которого зачищалась стеклянной бумагой. В этой работе мы обратили внимание на убывание ионизации со временем для свинца, причем последующая зачистка поверхности того же образца приводила к восстановлению величины эффекта. Это обстоятельство указывает на значение оксидной пленки в рассматриваемом случае, однако автор проходит мимо этого факта и приписывает наблюдавшуюся им ионизацию радиоактивности. Следующий автор [5], ссылаясь на свою диссертацию (которая, видимо, не опубликована), очень кратко указывает на то, что все металлы испускают излучение, приблизительно схожее с рентгеновыми лучами. Для нас осталось неизвестным, каким образом им были получены такие результаты. Лишь Б. А. Красюк и В. А. Калинин [6], впервые установившие, что алюминий выделяет положительно заряженные частицы, при активировании его поверхности сулемой, приписывают это явление коррозии. К сказанному следует прибавить, что в работе [7], посвященной исследованию действия различных агентов, образующих ядра конденсации, установлено, что над свежезачищенной поверхностью металла в расширительном сосуде образуется более густой туман, нежели над поверхностью, не подвергавшейся зачистке, еще большее число ядер конденсации образуется над амальгамированной поверхностью цинка. Как известно, в последнем случае процесс коррозии протекает наиболее активно. Однако в упомянутой работе [7] автор не связывает своего наблюдения с коррозией. В монографии [8] по методам электрического счета альфа- и бета-частиц отмечается, что при сильном встряхивании счетчика, в который намеренно помещено стекло, получается «естественный эффект», уменьшающийся через несколько минут. Этот эффект предположительно приписывают преобразованию оксидной пленки на поверхности стенки счетчика. Известно также, что стенка свежеизготовленного счетчика дает увеличенное число импульсов [9], причем один из наиболее простых способов стабилизации заключается в том, чтобы оставить его в покое и воспользоваться им лишь через несколько дней после изготовления. К рассматриваемой области относится и работа [10]. Затронутый нами вопрос представляет интерес для выявления еще неизвестных сторон процессов коррозии. Все то, что было сделано до сих пор в указанном направлении, незначительно по объему полученных данных, носит отрывочный, разрозненный характер и требует подтверждения полученных ранее результатов более совершенными методами.

Нами были поставлены опыты, имеющие целью установить, в какой мере фотографический эффект металлов обязан заряженным частицам. Задача заключалась в том, чтобы установить, несут ли фотографически активные частицы, выделяющиеся из металла, электрический заряд. Для выяснения этого вопроса мы прибегли к электрическому полю; обнаружение его влияния на фотографический эффект указывало бы на заряженность активных частиц. С этой целью было применено постоянное электрическое поле, созданное батареей сухих элементов с разностью потенциалов в

PRINTED IN U. S. S. R.

700 V. Одним из электродов служила цинковая пластинка, другим — вторая цинковая пластинка или лезвие безопасной бритвы, обращенно своим острием к электроду противоположного знака. В последнем слу чае, при соответствующем знаке потенциала, заряженные частицы стре мились бы концентрироваться у жала лезвия.

Постановка опыта ясна из рисунка. На расстоянии 0,17 мм от зачищенно поверхности цинковой пластинки помещена фотопластинка, обращенна своей эмульсией к металлу. Zn и *a* — электроды. Zn — источ ник активных частиц; поверх ность этой пластинки, обращен ная к эмульсии фотопластинки зачищается перед экспозицией *a* — лезвие бритвы; в ряде опы тов вместо лезвия мы пользо вались пластинкой, распола гавшейся параллельно второму электроду; *b* — листок черного целлулоида служащий для защиты фотопластинки со стороны стекла от свечения, кото рое возникает благодаря разряду; *c*— стекло фотопластинки; *d* — эмульси фотопластинки; *e* — диафрагма из черного целлулоида; *f* — два листк тонкой папиросной бумаги, служащие для защиты фотопластинки о свечения, которое может возникнуть вследствие разряда на микроскопи ческих выступах, имеющихся на поверхности цинковой пластинки; вмест с тем листки папиросной бумаги пропускают фотографически активны частицы.



Расстояние между электродами определялось толщиной экран $b = 0{,}14$ мм, фотопластинки $c = 1{,}7$ мм, диафрагмы $l = 0{,}14$ мм экрана $f = 0{,}03$ мм, т. е. всего 2,01 мм. Наш конденсатор состоял и четырех диэлектриков: целлулоида, стекла, воздуха и бумаги. Есл исходить из того, что электроды являются плоскими, тогда, учитывая пере численные диэлектрики, напряженность поля в воздухе приблизительн равна 15 000 V/см. Напряженность поля у эмульсии в случае применени лезвия значительно больше, так как жало лезвия имеет толщин порядка 0,01 мм.

Как видно из рисунка в каждом опыте к двум одинаковым образцам при кладывались положительный и отрицательный потенциалы с целью выясне ния знака заряда частиц. Кроме того, параллельно всегда ставился кон трольный опыт, т. е. без приложения электрического поля при сохранени неизменными всех прочих условий. Во всех трех случаях (приложение по ложительного потенциала, отрицательного потенциала и без приложени поля) применялись части одной и той же фотопластинки. Время экспо зиции составляло от 3 до 5 суток. Влажность и температурные услови для опытов, которые велись параллельно, были совершенно одинаковым Температура в помещении во время экспозиции равнялась обычно 18- 20°С. Проведение опытов при более высокой температуре в термостат не внесло ничего нового в разрешении поставленной задачи.

Фотопластинки изоорто с чувствительностью 500 по X и D обрабат вались обычным способом; проявитель — метолгидрохиноновый.

После фотометрирования и сравнения полученных значений опт ческих плотностей можно было установить, заряжены ли фотографическ активные частицы, и каков знак этого заряда. Оказалось, что, в предела ошибок измерений, во всех трех случаях нет существенной разницы в зн чениях оптической плотности. Указанный результат получен на основани тридцати опытов. В качестве иллюстрации приводим результаты одн из серий опытов.

В каждом столбце помещены результаты одновременно поставленн опытов (приложение положительного потенциала — 1-я строка, прил жение отрицательного потенциала —2-я строка, без приложения поля

Таблица

Значения оптических плотностей фотослоя в случае приложения к металлу потенциала различного знака

							Среднее
Положительный потенциал . . .	0,037	0,014	0,064	0,108	0,096	0,096	0,071
Отрицательный потенциал . . .	0,038	0,010	0,075	0,113	0,106	0,100	0,073
Без приложения поля	0,036	0,013	0,075	0,075	0,108	0,112	0,070

3-я строка). Различие в данных между отдельными столбцами объясняется несколько отличными условиями в постановке серий опытов: изменения температуры, времени экспозиции, качества фотопластинок и пр.

Несмотря на различие данных между отдельными столбцами средние значения оказались весьма близкими. Таким образом в пределах ошибок измерений фотографический эффект металлов не зависит от приложенного электрического поля.

На основании изложенного приходим к выводу, что наблюдаемый фотографический эффект вызывается не заряженными частицами. Сказанное не исключает того, что металлы в указанных условиях выделяют заряженные частицы, однако фотографический эффект получается не за их счет.

ВЫВОДЫ

Установлено, что фотографически активные частицы, выделяемые металлами при атмосферной коррозии, не заряжены, так как средняя величина оптической плотности почернения фотослоя при действии металла оставалась постоянной в пределах ошибок измерений как в случае применения электрического поля разного знака, так и без него.

Проведенные опыты не исключают возможности выделения заряженных частиц при атмосферной коррозии металлов.

Одесский институт инженеров мукомольной промышленности

Поступила 21.III.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ульянов, ДАН, 16, 213, 1937; Труды совещания по вопросам коррозии, Изд-во АН СССР, 1940.
2. И. Л. Ройх, ДАН, 63, 119, 1948; 70, 57, 1950; 70, 253, 1950; И. Л. Ройх и Ф. Е. Мазаев, ДАН, 72, 335, 1950.
3. N. R. Campbell, Phil. Mag. (6), 9, 531, 1905; 11, 206, 1906.
4. A. Righi, Nuovo Cimento (5), 9, 53, 1905.
5. A. Reboul, Journ. de Phys. et Rad., № 2, 56, 1940.
6. Б. Красюк и В. Калинин, ДАН, 27, 946, 1940.
7. C. T. R. Wilson, Phil. Trans., (A) 152, 431, 1899.
8. В. Б. Льюис, Методы электрического счета альфа- и бета-частиц, Гостехиздат, 1949, стр. 115.
9. J. Kramer, Zs. f. Phys., 125, 739, 1949.
10. Haxel, F. G. Houtermans u K. Seeger, Z. f. Phys. 130, 109, 1951.

ЦЕПНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛА

И. И. Иоффе

Реакция парофазного некаталитического окисления фенола до настоящего времени никем не исследовалась, и по этому вопросу в литературе нет никаких сведений, за исключением одного старого патента на окисление ряда органических соединений, включая фенол [1]. Между тем исследование парофазного окисления фенола представляет интерес с точки зрения выяснения механизма парофазного цепного окисления ароматических углеводородов, в частности, бензола, поскольку известно, что при окислении последнего наряду с продуктами полного сгорания образуется фенол.

Изучение кинетики реакции окисления фенола, нами проводилось в токе смеси кислорода с азотом на установке, устроенной следующим образом (рис. 1).

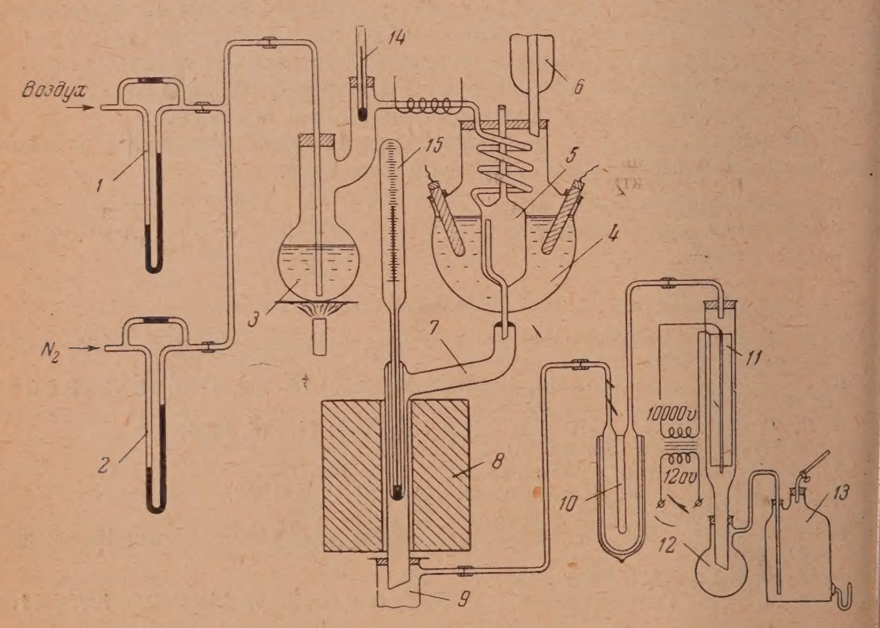


Рис. 1. Установка для изучения кинетики окисления фенола

Воздух и азот через реометры *1* и *2*, смешиваясь по пути, поступали в колбу д[ля] вакуум-разгонки *3*, которая была заполнена фенолом и обогревалась газовой горе[л]кой. В колбе газы смешивались с парами фенола, причем температура газов на в[ы]ходе из колбы поддерживалась по термометру *14* 140—160°. Из колбы смесь газов [с] парами фенола по обогреваемому стеклянному патрубку поступала в змеевик конде[н]сатора *4*. В конденсаторе находилась постоянно кипящая вода, нагрев которой осуп[щ]ствлялся переменным током через два угольных электрода. Из охлажденной до 10[0°] парогазовой смеси конденсировался избыток фенола, который собирался в приемни[к] *5*, примыкавшем к холодильнику. В промежутках между опытами скопившийся фен[ол] удалялся через верхний штуцер приемника. Парогазовая смесь с концентрацией фено[ла], соответствующей его упругости пара при 100°, т.е. 6,03 мол. %, выходила из приемни[ка]

через центральную трубку, проходившую через дно, и поступала в реакционную кварцевую трубку *7* диаметром 18 мм и объемом в 25 мл, находившуюся в блочной печи *8*. Температура в реакционной трубке измерялась с точностью до 1° через гильзу кварцевым термометром *15*. Из реакционной трубки продукты реакции, частично сконденсировавшиеся в выступающей из печи части трубки, попадали в приемник *9*, оттуда в ловушку *10*, охлаждавшуюся льдом, и затем в электрофильтр *11*. В электрофильтре, работавшем при напряжении 10000 V, происходило освобождение газов от дыма высококипящих продуктов, всегда получающегося в результате реакции, и чистые хвостовые газы собирались в газометре *13*. Перед проведением опытов в приемник *9* заливалось небольшое количество бензола для предупреждения застывания собиравшегося конденсата.

Контрольные опыты, проведенные с азотом, показали, что количество фенола, унесенного равными объемами газа, колеблется в пределах 2—4%.

После окончания опыта из приемника *9* сливался бензольный раствор конденсата. Ловушки *10* и *12* и электрофильтр *11* отключались и промывались бензолом. Весь бензольный раствор соединялся вместе, и в нем определялся фенол бромометрическим методом, причем правильность показаний этого метода была подтверждена анализами по методу И. И. Иоффе и Е. В. Соколовой, специфичному для фенола [2]. Газы из газометра анализировались в газоанализаторе абсорбционного типа на содержание CO и CO_2, а в некоторых опытах также на C_2H_2, C_2H_4, CH_4 и H_2. Количество прореагировавшего фенола вычислялось по разности пропущенного и полученного в конденсате фенола. Количество сгоревшего фенола рассчитывалось по количеству CO и CO_2. Количество фенола, пошедшего на смолообразование, определялось по разности. В некоторых опытах количество конденсированных продуктов (смол) определялось прямым путем разгонкой на полумикроколонке, при этом потери фенола на образование смол, подсчитанные по обоим методам, близко совпадали.

Разделение конденсированных продуктов производилось путем разгонки с паром и растворением в щелочах. При этом было установлено, что в конденсированных продуктах в значительном количестве содержится дифениленоксид, весьма малые количества о, о′-диоксилдифенила и высокомолекулярные нейтральные и кислые продукты. Дифениленоксид был идентифицирован по элементарному анализу (С — 85,57%; Н — 4,97%; теоретически С — 85,60%; Н — 4,76%) и точке плавления, которая после трехкратной перекристаллизации из спирта составляла 81° (литературная + 81°). о, о′-диоксидифенил, ввиду очень малых количеств, был идентифицирован только по точке плавления (96° против литературной +98°) и качественным реакциям. Кислые высокомолекулярные продукты имели среднюю формулу $C_{24}H_{19}O_7$, т. е. близко подходили к составу полимеров двухатомных фенолов. Средний состав конденсированных продуктов, получавшихся при окислении фенола, был следующий: дифениленоксид — 59%; кислые продукты — 20%; нейтральные продукты 21%.

Для выяснения зависимости степени окисления фенола от времени реакции и температуры была проведена серия опытов при 610, 630 и 650° в трубке объемом 35 мл, в которой варьировалась скорость газового потока, а концентрации фенола и кислорода в подаваемой реакционной массе оставались неизменными. Для окисления применялась смесь воздуха с азотом в отношении 1 : 1. Концентрация фенола на входе в реактор равнялась 6,03 мол. %, кислорода 10 мол. %. Результаты этой серии опытов показаны на рис. 2 и 3.

Опыты по окислению фенола показали, что этот процесс имеет характер слегка самоускоряющейся реакции со сравнительно малым индукционным периодом, который еще уменьшается с повышением температуры. В основном в исследованных условиях превращение фенола составляет около 50%. Значительная часть превращенного фенола не сгорает, а претерпевает окислительную конденсацию, причем при больших временах реакции количество фенола, пошедшего на конденсацию, превышает количество сгоревшего фенола.

Опытные данные для малых времен реакции хорошо укладываются в уравнение Н. Н. Семенова [3] для начального периода цепных реакций

$$\xi = Ne^{\varphi t}$$

и дают следующую зависимость величины φ от температуры

$$\varphi = Ne^{-33000/T}.$$

Для установления влияния концентрации кислорода на скорость окисления фенола была проведена серия опытов при температуре 650° с кон-

центрацией кислорода в 20%. Прочие условия были одинаковы с опытами предыдущей серии. Результаты опытов представлены на рис. 4.

Из сравнения тангенсов угла наклона начальных линейных частей кривых суммарного превращения фенола видно, что повышение в два раза начальной концентрации кислорода увеличивает скорость превращения

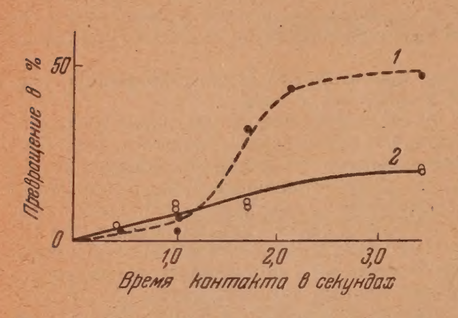


Рис. 2. Кинетика окисления фенола при 630°. 1 — суммарное превращение, 2 — сжигание

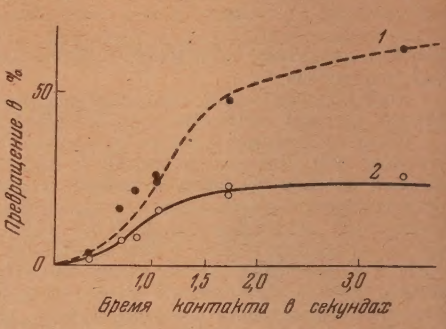


Рис. 3. Кинетика окисления фенола при 650°. 1— суммарное превращение, 2— сжигание

примерно лишь на 15%, т. е. зависимость скорости окисления фенола от концентрации кислорода не велика.

Изучение влияния поверхности на скорость окисления фенола проводилось в кварцевой трубке, диаметром 22 мм и объемом реакционного пространства 50 мл. Трубка была набита кварцевым боем в виде кусочков размером 2—4 мм. Свободный реакционный объем при этом оставался около 25 мл. Критерий Рейнольдса в опытах находился в интервале от 57 до 280. Результаты опытов даны на рис. 5, 6 и 7.

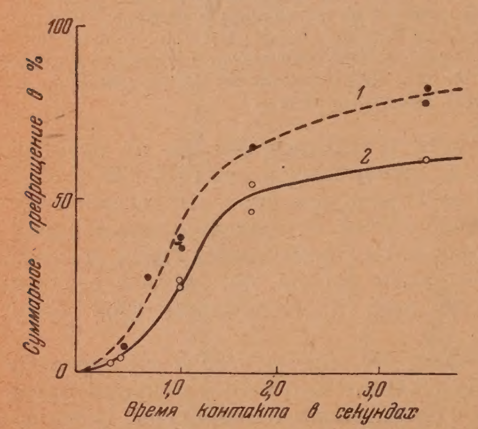


Рис. 4. Влияние концентрации кислорода на кинетику окисления фенола при 650°. 1 — 20% O_2, 2 — 10% O_2

Как видно из приведенных кривых, ход их имеет довольно своеобразный вид. Вначале с понижением скорости газового потока реакция сравнительно удовлетворительно соответствует нулевому порядку, и скорость реакции нормально повышается с температурой. При скорости газового потока, соответствующей примерно 1,0 м/сек, кинетические кривые претерпевают резкий излом, и далее степень превращения фенола или мало зависит от скорости газового потока (для температуры 610°), или заметно снижается с ее понижением (для температур 630 и 650°). В дополнение к этому недалеко от точки излома кривых реакция приобретает отрицательный температурный коэффициент. Вследствие описанной связи скорости реакции окисления фенола со скоростью газового потока нельзя однозначно ответить на вопрос о том, ускоряет ли или замедляет реакцию развитие поверхности кварцевого реактора. При больших скоростях газового потока и относительно низких температурах при увеличении поверхности наблюдался ускоряющий эффект, при малых скоростях газового потока и высоких температурах — замедляющий.

Аномальное течение реакции окисления фенола объясняется, по нашему мнению, большими скоростями окислительных превращений, которые претерпевает фенол на кварцевой поверхности в области высоких температур, исследованных нами, вследствие чего при сравнительно небольших

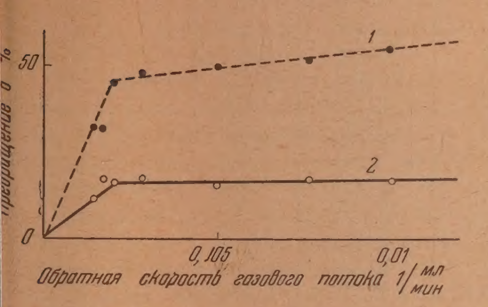


Рис. 5. Окисление фенола на кварцевой насадке при 610°. *1* — суммарное превращение, *2* — сжигание

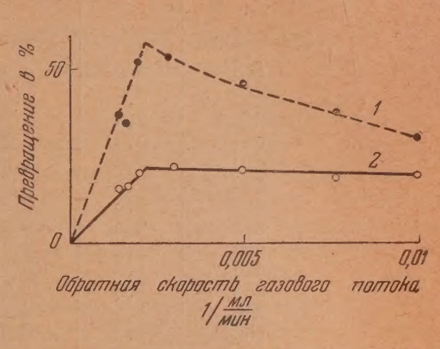


Рис. 6. Окисление фенола на кварцевой насадке при 630°. *1* — суммарное превращение, *2* — сжигание

линейных скоростях газового потока реакция переходит во внешнюю диффузионную область. Несмотря на недостаточную определенность гидродинамических условий, связанную с работой в зерненном слое, переход кинетической области реакции в диффузионную протекает очень резко.

Кинетические кривые за точкой излома хорошо соответствуют обычному уравнению скорости реакции в диффузионной области при турбулентном режиме, когда скорость реакции

$$\frac{dx}{dt} = K\,\mathrm{Nu}\,C, \tag{1}$$

где Nu — диффузионный критерий Нуссельта, обычно принимаемый пропорциональным линейной скорости газового потока v в степени $\beta = 0{,}6$—$0{,}8$.

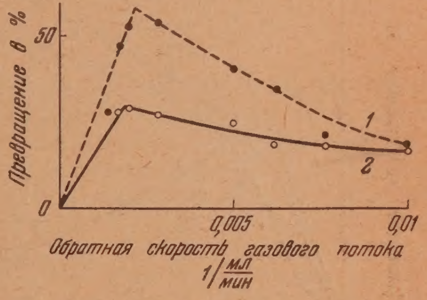


Рис. 7. Окисление фенола на кварцевой насадке при 650°. *1* — суммарное превращение, *2* — сжигание

Однако в проведенных нами опытах величина β растет с температурой, что и создает видимость отрицательного температурного коэффициента реакции при малых линейных скоростях.

В таблице приведены результаты вычислений констант скорости реакции для температур 610, 630 и 650° при принятых величинах β соответственно в 0,8; 1,5 и 1,8, рассчитанные по формуле

$$K = v^{1-\beta} \lg \frac{1}{1-x}, \tag{2}$$

получающейся при интегрировании предыдущего уравнения.

Состав продуктов окисления фенола и зависимость его от скорости газового потока меняются с увеличением температуры. Если для температуры 610° в диффузионной области отношение количества продуктов сгорания к количеству продуктов конденсации слегка уменьшается с понижением скорости газов, то для температуры 630°, а особенно для температуры

Таблица 1

Температура °C	β	Лин. скорость газа м/сек.	x степень превращения фенола	K	$K_{средн}$
610	0,8	0,20	0,55	0,250	
610	0,8	0,26	0,511	0,228	
610	0,8	0,40	0,496	0,249	0,255
610	0,8	0,70	0,474	0,260	
610	0,8	1,00	0,45	0,260	
630	1,5	0,205	0,299	0,340	
630	1,5	0,267	0,372	0,389	
630	1,5	0,410	0,457	0,415	0,382
630	1,5	0,718	0,538	0,395	
650	1,8	0,209	0,186	0,333	
650	1,8	0,334	0,340	0,434	
650	1,8	0,418	0,400	0,447	0,437
650	1,8	0,732	0,537	0,430	

650° оно резко увеличивается с уменьшением линейной скорости газового потока, причем при 650° и скорости около 0,2 м/сек. весь прореагировавший фенол сгорает. Такая взаимосвязь может быть объяснена тем, что определяющей стадией при окислении фенола на кварце в диффузионной области является не диффузия фенола к поверхности кварца, а диффузия продуктов реакции от поверхности в объем. В этом случае понижение скорости газового потока, т. е. ухудшение условий диффузии от поверхности в объем приводит к увеличению времени пребывания молекулы на поверхности. Продукты конденсации образуются весьма быстро при адсорбции фенола на кварцевой поверхности и претерпевают затем на ней дальнейшие превращения. При длительном времени пребывания на поверхности и более высоких температурах молекулы конденсированных веществ полностью разрушаются, десорбируются и далее диффундируют в объем в виде продуктов полного окисления. При меньшей длительности пребывания на поверхности, особенно, при относительно низких температурах разрушиться успевает только часть молекул конденсированных веществ, а часть их уходит в объем без изменения состава. Естественно, чем лучше условия диффузии с поверхности и чем ниже температура, тем больше должна быть доля конденсированных веществ в продуктах реакции, что и имеет место в действительности для температур 630 и 650°. Для температуры 610° разрушение конденсированных веществ на поверхности идет столь медленно, что описанный механизм уже не определяет состава продуктов реакции.

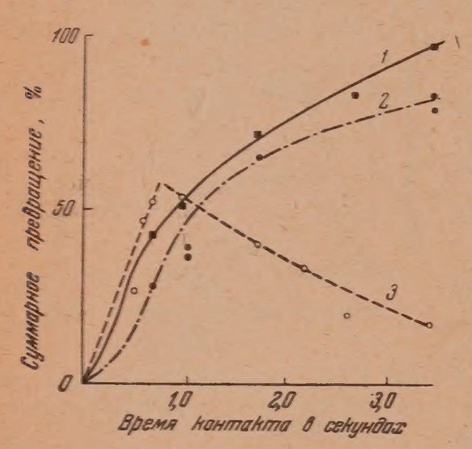


Рис. 8. Окисление фенола на кварцевой насадке при 650°, 20% O_2. *1* — кварцевая насадка, обработанная HF, *2* — без насадки, *3* — кварцевая насадка

Пока еще не ясны причины, объясняющие высокие, не наблюдавшиеся до сих пор, величины коэффициента β, связывающего скорость диффузии со скоростью газового потока, а также рост этого коэффициента с температурой.

Была также проведена серия опытов по окислению фенола при 650° в реакторе с кварцевой набивкой, предварительно обработанной фтористым водородом. Результаты этой серии опытов представлены на рис. 8, где для сравнения приведены кривые окисления фенола в тех же условиях в полой трубке и на необработанной кварцевой поверхности. Из сравнения видно, что обработка кварца фтористым водородом полностью меняет ее характер, и реакция в сосуде с обработанной поверхностью протекает почти так, как в пустом сосуде.

Результаты наших исследований, таким образом, показали, что во всех случаях окисления фенола в объеме главную массу продуктов окисления составляют конденсированные соединения, в большей своей части дифениленоксид. Только при малых временах контакта, т. е. больших скоростях газового потока, в проведенных нами опытах наблюдалось равенство величин превращения и сжигания фенола, что, на основе опытов по окислению фенола на кварцевой насадке, свидетельствует о гетерогенном характере реакции полного сжигания фенола, преобладающей в условиях высоких скоростей конвективной диффузии. Этот процесс сжигания фенола на стенках и при меньших скоростях газового потока оказывает свое влияние и увеличивает количество сгоревшего фенола. Исходя из изложенных фактов, следует признать, что окисление фенола идет через промежуточное образование оксифенильного радикала, имеющего строение:

CH
HC C —
HC COH
CH

или

C—
HC CH
HC CH
COH

Образование именно оксифенильных радикалов можно предполагать, исходя из энергий связей в молекуле фенола. Как известно, подвижность водородного атома в пара- и ортоположении к оксигруппе на много больше, чем подвижность водородных атомов в молекуле бензола, т. е. энергия диссоциации связи C— H в пара- и орто-положениях к оксигруппе значительно меньше 102 ккал/моль, величины энергии диссоциации связи C—H в бензоле. Энергия диссоциации связи —O—H принимается равной 110 ккал/моль, а энергия связи C—O—197 ккал/моль. Таким образом в феноле, в первую очередь, должны диссоциировать пара- и орто-расположенные C—H связи. Так как орто-мест в молекуле имеется 2, а пара-мест O— одно, вероятность образования орто-оксидифенильного радикала вдвое больше вероятности образования пара-оксидифенильного радикала. Когда происходит окисление фенола, превращение оксифенильных радикалов идет по следующим направлениям*:

(—)OH + OH → OH HO + H

2 (—)OH + [M] → OH HO

(—)OH + O_2 → —O—O— OH

* Далее оксифенильные радикалы условно обозначаются (—)OH

$$C_6H_3(OH)-O-O- + RH \rightarrow C_6H_4(OH)_2 + RO^-$$

и ряду других, принципиально не меняющих ход процесса.

Вследствие легко идущего при высоких температурах отщепления воды от соседних оксигрупп о,о'-диоксидифенил практически нацело переходит в дифениленоксид по уравнению:

$$HO-C_6H_4-C_6H_4-OH \xrightarrow{-H_2O} C_6H_4-C_6H_4 \text{ (связанные через O)}$$

Последнее соединение не содержит в своей молекуле оксигруппу, следовательно, не имеет ослабленных O—H связей и связанной с этим большой способности к окислению. Наоборот, наличие в молекуле пятичленного фуранового кольца, видимо, стабилизирует соединение. Исходя из этого и из изложенных соображений о большей концентрации в реакционной смеси орто-оксифенильных радикалов, чем пара-оксифенильных, нетрудно объяснить, почему именно дифениленоксид является главным продуктом окисления фенола.

Получающиеся при первоначальных реакциях соединения, поскольку они являются фенолами, легко подвергаются дальнейшему окислению. Особенно быстро этот процесс должен идти, если судить по аналогии с окислительными реакциями в растворах, для двухатомных фенолов. В результате ряда следующих друг за другом превращений двухатомных фенолов и оксидифенилов по механизму, аналогичному описанному для окисления фенола, следует предполагать образование три- и тетраоксизамещенных бензола, дифенила, возможно, трифенила и т. п. Известно, что многие три-и тетраоксибензолы и полиоксидифенилы, образования которых можно ожидать в рассматриваемом нами процессе, непрочны, и у них сравнительно легко идет разрушение ароматического кольца [4]. Так, пирогаллол в растворе в присутствии гумми-арабика, крови или слюны окисляется воздухом до пурпурогаллина с разрушением бензольного ядра и выделением молекулы CO_2. Тот же пирогаллол в щелочном растворе окисляется кислородом с выделением окиси углерода. 1, 2, 3, 5-тетраоксибензол весьма чувствителен к окислению и легко разлагается. Гексаоксидифенилы начинают разрушаться при нагревании до 200—300°, плавятся с сильным обугливанием при 300°. Все эти факты и состав кислых продуктов конденсации дают основание считать, что стадией, непосредственно предшествующей окислительному разрушению бензольного ядра при объемной реакции, является образование полиоксисоединений. То обстоятельство, что при окислении фенола нам не удалось выделить или качественно определить в продуктах реакции полиоксибензолы и оксидифенилы (за исключением о, о'-диоксидифенила), не противоречит высказанной гипотезе, а свидетельствует лишь о том, что в условиях наших опытов скорости превращения этих соединений были весьма велики.

Работы С. М. Корпачевой и А. М. Розена доказали, что явление «поверхностного горения» не отличается по своему механизму от реакций контактного окисления и является одной из их разновидностей [5]. В связи с этим на основе проделанных нами опытов можно сделать следующие заключения о механизме влияния кварцевой поверхности на реакцию парофазного окисления фенола. Кварцевая поверхность в отношении реакции окисления имеет двойную функцию. Во-первых, на ней происходит обрыв цепей объемной термической реакции, во-вторых, на ней протекает поверхностная каталитическая реакция окисления фенола. Скорость

поверхностной реакции велика, а энергия активации мала. Благодаря этому в случаях, когда поверхностная реакция не тормозится, т. е. при хорошей диффузии или, что то же, при высокой скорости газового потока поверхность оказывает ускоряющее действие на реакцию, особенно заметное при более низких температурах. В случае невысокой скорости газового потока и связанной с этим недостаточной диффузией в изучавшейся нами области высоких температур происходило диффузионное торможение поверхностной реакции, вследствие чего ее скорость становилась меньше скорости термической реакции, протекающей в объеме. Несмотря на ухудшение диффузии при уменьшении скорости газового потока, скорость подвода активных центров реакционных цепей к поверхности, на которой эти активные центры гибнут, достаточно велика. Результатом этого является суммарный тормозящий эффект, которым обладает кварцевая поверхность в отношении реакции окисления фенола при малых скоростях газового потока. Этот эффект особенно значителен при высоких температурах, поскольку при них скорость объемной реакции весьма велика. Обработка поверхности фтористым водородом приводит как к отравлению каталитически активных центров поверхности, так и к изменению ее свойств в отношении обрыва цепей. Цепи перестают образовываться на поверхности, и реакция протекает со скоростью, близкой к таковой в пустом сосуде.

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция парофазного термического окисления фенола и установлен состав продуктов окисления.

2. Установлено, что ход реакции в начальный период соответствует уравнению цепных реакций Н. Н. Семенова.

3. Установлено двоякое влияние на процесс кварцевой поверхности, тормозящей объемную цепную и катализирующую поверхностную реакцию полного окисления.

4. Предложен механизм цепного парофазного окисления фенола с участием оксифенильных радикалов.

Институт органических
полупродуктов и красителей
им. К. Е. Ворошилова
Москва

Поступила
10.IV.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Герм. пат. № 168291. Z 1906. 1. 1199.
2. И. И. Иоффе и Е. В. Соколова, Журн. прикл. химии, 18, 273, 1945.
3. Н. Н. Семенов. Цепные реакции, Гостеххимиздат, Л., 1934.
4. Beilst, Handb. d. Org. Chem., 4 изд., т. VI, 578; 1-е дополн. 592; 2-е дополн. 1161.
5. С. М. Корпачева и А. М. Розен, ДАН, 68, 1057, 1949.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ МЕТАНА

II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ХЛОР- И ИОДПРОИЗВОДНЫХ МЕТАНА

А. С. Свердлин

В предыдущей работе [1] были приведены результаты наших вычислений термодинамических функций фтор- и бромпроизводных метана. В данной статье, являющейся продолжением первой, сообщается об аналогичных вычислениях для хлор- и иодпроизводных метана.

Значения термодинамических функций иодпроизводных метана в настоящее время неизвестны, за исключением CH_3J [2]. Для хлорпроизводных метана имеются старые вычисления [3, 4], которые требуют пересмотра. Такой пересмотр уже был выполнен для CCl_4 и $CHCl_3$ Медигеном и Клевлендом [5], измерившими колебательные спектры этих соединений.

Особенно сомнительны старые результаты [3, 4] для CH_2Cl_2, вследствие значительного расхождения частоты $B_2\delta$ с новыми экспериментальными значениями (см., например, [6, 7]).

При вычислении термодинамических функций иодпроизводных метана мы использовали результаты П. Г. Маслова [8], вычислившего частоты этих соединений. Последние совпадают с опытными данными, кроме частоты 350 см$^{-1}$ CHJ_3 и частот CJ_4, для которых нет экспериментальных значений. Для молекулы CJ_4 частоты были определены П. Г. Масловым приближенно по коэффициентам влияния этой молекулы, найденным автором путем сопоставления с коэффициентами влияния других галоидопроизводных метана.

Для хлорпроизводных метана мы применили частоты, вычисленные Б. И. Степановым [7], которые хорошо согласуются с опытными величинами.

Моменты инерции нами были определены на основании данных, полученных микроволновыми и электронографическими методами [9—12].

Вычисления термодинамических функций хлор- и иодпроизводных метана были выполнены, как и в предыдущей работе, при помощи формул для случая квазитвердых молекул [13, 14] и фундаментальных констант, найденных Берджем [15].

Ниже приведены результаты наших вычислений. Данные по CJ_4 являются приближенными.

Таблица 3

Термодинамические функции хлористого метила для идеального газового состояния при $p=1$ атм

T°K	$-\frac{\Phi^0-H_0^0}{T}$ колеб.	$-\frac{\Phi^0-H_0^0}{T}$ полная	$\frac{H^0-H_0^0}{T}$ колеб.	$\frac{H^0-H_0^0}{T}$ полная	S^0	C_p^0 колеб.	C_p^0 полная
298,2	0,10	47,66	0,40	8,35	56,01	1,77	9,72
400	0,29	50,19	0,97	8,92	59,11	3,53	11,48
500	0,57	52,24	1,65	9,60	61,84	5,20	13,15
600	0,94	54,06	2,37	10,32	64,38	6,67	14,62
700	1,36	55,70	3,08	11,03	66,73	7,95	15,90
800	1,81	57,22	3,75	11,70	68,92	9,05	17,00
900	2,29	58,63	4,39	12,34	70,97	10,02	17,97
1000	2,77	59,95	4,99	12,94	72,89	10,82	18,77

Таблица 1

Основные параметры, частоты колебаний и моменты инерции хлорпроизводных метана

Вещество	Длина связи (Å)		Углы между связями		(I г·см²)·10⁴⁰			Число симметрии σ	ν см⁻¹
	C—H	C—Cl	H—C—H	Cl—C—Cl	A	B	C		
CH_3Cl	1,109	1,779	110°		63,4	63,4	5,53	3	728 (Aq_x)*; 1025 $(E\delta)$; 1356 $(A\delta)$;
									1466 $(E\alpha)$; 2973 (Aq_h); 3055 (Eq_h);
CH_2Cl_2	1,09	1,77	109°28′	112°	277	26,5	256	2	323 $(A_1\mu\delta)$; 686 (A_1q_x); 742 (B_2q_x);
									911 $(B_1\delta)$; 1149 $(A_2\delta)$; 1277 $(B_2\delta)$;
$CHCl_3$	1,073	1,767		110°24′	258	258	496	3	1418 $(A_1\alpha\delta)$; 2995 (A_1q_h); 3046 (B_1q_h);
									257 $(E\mu)$; 361 $(A\mu\delta q_x)$; 671 $(Aq_x\mu\delta)$;
CCl_4		1,755		109°28′	484	484	484	12	781 (Eq_x); 1217 $(E\delta)$; 3020 (Aq_h);
									217 $(E\mu)$; 313 $(F\mu)$; 480 (Aq_x);
									787 (Fq_x).

* Символ в скобках означает симметрию и характер колебания в обозначениях Б. И. Степанова.

Таблица 2

Основные параметры, частоты колебаний и моменты инерции иодпроизводных метана

Вещество	Длина связи Å		Угол между связями		(I г·см²)·10⁴⁰			Число симметрии σ	ν см⁻¹
	C—H	C—J	H—C—H	J—C—J	A	B	C		
CH_3J	1,100	2,139	110°58′		111,9	111,9	5,50	3	520 (A_1q_x)*; 885 $(E\delta)$; 1253 $(A_1\alpha\delta)$;
									1452 $(E\alpha)$; 2975 $(A_1q_н)$; 3060 $(Eq_н)$;
CH_2J_2	1,09	2,12	109°28′	114,7°	1378	37,4	1345	2	126 $(A_1\mu\delta)$; 470 (A_1q_x); 569 (B_2q_x);
									726 $(B_1\delta)$; 1030 $(A_2\delta)$; 1130 $(B_2\delta)$;
									1350 $(A_1\alpha\delta)$; 3000 $(A_1q_н)$; 3071 $(B_1q_н)$;
CHJ_3	1,09	2,12		113°	1328	1328	2634	3	131 $(E\mu)$; 350 $(A_1\mu\delta q_x)$; 400 $(A_1q_x\mu\delta)$;
									587 (Eq_x); 1055 $(E\delta)$; 3029 $(A_2q_н)$;
									70 $(E\mu)$; 100 $(F\mu)$; 200 (Aq_x);
CJ_4		2,12		109°28′	2525	2525	2525	12	470 (Fq_x).

* Символ в скобках означает симметрию и характер колебания в обозначениях П. Г. Маслова.

Таблица 4

Термодинамические функции дихлорметана для идеального газового состояния при $p=1$ атм

	$-\frac{\Phi^0-H_0^0}{T}$		$\frac{H^0-H_0^0}{T}$		S^0	C_p^0	
	колеб.	полная	колеб.	полная		колеб.	полная
298,2	0,64	54,97	1,48	9,43	64,40	4,23	12,18
400	1,20	57,86	2,44	10,39	68,25	6,32	14,27
500	1,86	60,30	3,41	11,36	71,66	8,04	15,99
600	2,56	62,44	4,29	12,24	74,68	9,40	17,35
700	3,28	64,39	5,11	13,06	77,45	10,50	18,45
800	4,00	66,17	5,83	13,78	79,95	11,41	19,36
900	4,73	67,84	6,50	14,45	82,29	12,18	20,13
1000	5,45	69,39	7,10	15,05	84,44	12,83	20,78

Таблица 5

Термодинамические функции хлороформа для идеального газового состояния при $p=1$ атм

T°	$-\frac{\Phi^0-H_0^0}{T}$		$\frac{H^0-H_0^0}{T}$		S^0	C_p^0	
	колеб.	полная	колеб.	полная		колеб.	полная
298,2	1,92	59,30	3,39	11,34	70,64	7,69	15,64
400	3,12	62,84	4,80	12,75	75,59	9,81	17,76
500	4,33	65,82	5,96	13,91	79,73	11,33	19,28
600	5,50	68,44	6,95	14,90	83,34	12,44	20,39
700	6,63	70,79	7,79	15,74	86,53	13,27	21,22
800	7,73	72,96	8,52	16,47	89,43	13,93	21,88
900	8,77	74,93	9,15	17,10	92,03	14,46	22,41
1000	9,76	76,76	9,70	17,65	94,41	14,89	22,84

Таблица 6

Термодинамические функции четыреххлористого углерода для идеального газового состояния при $p = 1$ атм

T°К	$-\frac{\Phi^0-H_0^0}{T}$		$\frac{H^0-H_0^0}{T}$		S^0	C_p^0	
	колеб.	полная	колеб.	полная		колеб.	полная
298,2	3,55	60,16	5,83	13,78	73,94	11,89	19,84
400	5,52	64,46	7,64	15,59	80,05	13,88	21,83
500	7,39	68,11	9,03	16,98	85,09	15,08	23,03
600	9,13	71,30	10,10	18,05	89,35	15,83	23,78
700	10,76	74,15	10,96	18,91	93,06	16,32	24,27
800	12,27	76,72	11,65	19,60	96,32	16,66	24,61
900	13,71	79,10	12,22	20,17	99,27	16,90	24,85
1000	14,98	81,21	12,69	20,64	101,85	17,08	25,03

Таблица 7

Термодинамические функции иодистого метила для идеального газового состояния при $p = 1$ атм

T °K	$-\frac{\Phi^0 - H_0^0}{T}$ колеб.	$-\frac{\Phi^0 - H_0^0}{T}$ полная	$\frac{H^0 - H_0^0}{T}$ колеб.	$\frac{H^0 - H_0^0}{T}$ полная	S^0	C_p^0 колеб.	C_p^0 полная
298,2	0,23	52,00	0,74	8,69	60,69	2,60	10,55
400	0,55	54,65	1,44	9,39	64,04	4,38	12,33
500	0,95	56,82	2,19	10,14	66,96	5,95	13,90
600	1,41	58,73	2,92	10,87	69,60	7,29	15,24
700	1,92	60,47	3,64	11,59	72,06	8,47	16,42
800	2,44	62,05	4,30	12,25	74,30	9,47	17,42
900	2,99	63,54	4,94	12,89	76,43	10,40	18,35
1000	3,54	64,92	5,52	13,47	78,39	11,19	19,14

Таблица 8

Термодинамические функции иодистого метилена для идеального газового состояния при $p = 1$ атм

T °K	$-\frac{\Phi^0 - H_0^0}{T}$ колеб.	$-\frac{\Phi^0 - H_0^0}{T}$ полная	$\frac{H^0 - H_0^0}{T}$ колеб.	$\frac{H^0 - H_0^0}{T}$ полная	S^0	C_p^0 колеб.	C_p^0 полная
298,2	2,00	63,33	2,69	10,64	73,97	5,85	13,80
400	2,93	66,60	3,74	11,69	78,29	7,76	15,71
500	3,88	69,32	4,71	12,66	81,98	9,24	17,19
600	4,81	71,70	5,56	13,51	85,21	10,39	18,34
700	5,73	73,84	6,32	14,27	88,11	11,31	19,26
800	6,61	75,78	6,99	14,94	90,72	12,08	20,03
900	7,48	77,59	7,60	15,55	93,14	12,74	20,69
1000	8,31	79,26	8,14	16,09	95,35	13,30	21,25

Таблица 9

Термодинамические функции иодоформа для идеального газового состояния при $p = 1$ атм

T °K	$-\frac{\Phi^0 - H_0^0}{T}$ колеб.	$-\frac{\Phi^0 - H_0^0}{T}$ полная	$\frac{H^0 - H_0^0}{T}$ колеб.	$\frac{H^0 - H_0^0}{T}$ полная	S^0	C_p^0 колеб.	C_p^0 полная
298,2	4,00	69,85	5,09	13,04	82,89	9,65	17,60
400	5,66	73,84	6,48	14,43	88,27	11,44	19,39
500	7,28	77,24	7,62	15,57	92,81	12,66	20,61
600	8,71	80,12	8,52	16,47	96,59	13,50	21,45
700	10,12	82,75	9,28	17,23	99,98	14,13	22,08
800	11,40	85,09	9,93	17,88	102,97	14,63	22,58
900	12,60	87,23	10,48	18,43	105,66	15,04	22,99
1000	13,71	89,18	10,93	18,88	108,06	15,37	23,32

Таблица 10

Термодинамические функции четырехиодистого углерода для идеального газового состояния при $p = 1$ атм

T °К	$-\frac{\Phi^0 - H_0^0}{T}$		$\frac{H^0 - H_0^0}{T}$		S^0	C_p^0	
	колеб.	полная	колеб.	полная		колеб.	полная
298,2	12,31	77,47	10,72	18,67	96,14	15,57	23,52
400	15,64	83,13	12,07	20,02	103,15	16,47	24,42
500	18,45	87,72	13,01	20,96	108,68	16,94	24,89
600	20,89	91,61	13,70	21,65	113,26	17,22	25,17
700	23,04	94,98	14,21	22,16	117,14	17,38	25,33
800	24,92	97,92	14,61	22,56	120,48	17,50	25,45
900	26,56	100,50	14,94	22,89	123,39	17,58	25,53
1000	28,01	102,78	15,20	23,15	125,93	17,63	25,58

В табл. 11 нами приведено сравнение вычисленной и опытной энтропии CCl_4 и CH_3Cl для $T = 298{,}2°$ К. Совпадение получается удовлетворительным.

Таблица 11

T°К	Вещество	S опыт [16, 17]	S выч
298,2	CCl_4	73,7	73,9
	CH_3Cl	55,94	56,01

Результаты наших вычислений для CCl_4, $CHCl_3$ и CH_3J подтверждают правильность результатов Кливленда с сотрудниками [2, 5].

В заключение выражаю искреннюю благодарность проф. И. Н. Годневу за обсуждение и советы при выполнении настоящей работы.

ВЫВОДЫ

На основании молекулярных данных и колебательных частот, вычисленных П. Г. Масловым и Б. И. Степановым, составлены таблицы термодинамических функций для хлор- и иодпроизводных метана в интервале 298,2—1000° К.

Химико-технологический
институт
Иваново

Поступила
22.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Свердлин, И. Н. Годнев, Журн. физ. химии, **27**, 1580, 1953.
2. F. F. Cleveland a. A. G. Meister, Journ. Chem. Phys., **19**, 1561, 1951.
3. R. D. Vold, Journ. Amer. Chem. Soc., **57**, 1192, 1935.
4. D. P. Stevenson a. J. Y. Beach, Journ. Chem. Phys., **6**, 25, 1938.
5. J. R. Madigan a. F. F. Cleveland, Journ. Chem. Phys., **19**, 119, 1951.
6. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИИЛ, Москва, 1949.
7. Б. И. Степанов, ЖЭТФ, **15**, 43, 1945.
8. П. Г. Маслов, Журн. физ. химии, **25**, 803, 1951.
9. L. O. Brockway, Journ. Phys. Chem., **41**, 747, 1937.
10. S. H. Ghosh, R. Trambarulo a. W. Gordy, Journ. Chem. Phys., **20**, 605, 1952.
11. W. Gordy, J. W. Simmons a. A. G. Smith, Phys. Rev., **74**, 243, 1948.
12. Chr. Finbak u. O. Hassel, Zs. phys. Chem., B. **36**, 301, 1937.
13. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, Гостехтеоретиздат, т. II, 1949.
14. В. М. Грязнов и А. В. Фрост, Статистические методы расчета термодинамических величин, Москва, 1949.
15. Р. Т. Берджж, Усп. физ. наук, **26**, 74, 1944.
16. J. F. G. Hicks, J. G. Hooley a. C. C. Stephenson, Journ. Amer. Chem. Soc., **66**, 1064, 1944.
17. H. Messerly a. J. G. Aston, Journ. Amer. Chem. Soc., **62**, 886, 1940.

ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА НИКЕЛЕ

Л. М. Елина, Т. И. Борисова и Ц. И. Залкинд

Процессы, идущие на никелевом электроде при выделении на нем кислорода, изучаются уже в течение многих лет [1—6]. Анодноподяризованный никелевый электрод представляет большой интерес, так как является одним из наиболее распространенных анодов в процессе электролиза воды и широко используется в аккумуляторной промышленности в качестве анода щелочного аккумулятора.

Общим недостатком работ по изучению процесса выделения кислорода и механизма кислородного перенапряжения является то, что авторы делали заключение о механизме кислородного перенапряжения, исходя в основном лишь из найденной ими кинетической зависимости между плотностью тока и потенциалом. Причем определяющим в выборе того или иного механизма процесса являлась величина коэффициента перед логарифмом плотности тока. При этом совершенно не учитывался тот факт, что при потенциалах выделения кислорода на поверхности электрода образуются поверхностные окислы, которые несомненно влияют на процесс выделения кислорода. В ряде работ нашей лаборатории была показана определяющая роль поверхностных кислородных соединений в реакциях электрохимического выделения кислорода [7], фотоэлектрохимических процессах [8] и реакциях анодного окисления [9].

Современная электрохимия располагает целым рядом методов, разработанных преимущественно советскими электрохимиками, которые позволяют глубже проникнуть в существо процессов, идущих при выделении кислорода. К этим методам относятся: 1) изучение зависимости перенапряжения от плотности поляризующего тока; 2) снятие кривых заряжения; 3) исследование состояния поверхности электрода методом переменного тока; 4) изучение характера спада перенапряжения после выключения поляризующего тока; 5) фотоэлектрохимический метод; 6) метод радиоактивных индикаторов.

В данной работе сделана попытка разобраться в механизме кислородного перенапряжения на никеле, используя первые четыре из вышеупомянутых методов, которые дали нам сведения о состоянии поверхности электрода в процессе электролиза, о характере скачка потенциала, обуславливающего перенапряжение, и общие кинетические закономерности изучаемого нами процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кривые кислородного перенапряжения

Снятие кривых зависимости перенапряжения от плотности тока проводилось в приборе, изображенном на рис 1. Раствор готовился из химически чистой щелочи и перед опытом очищался в сосуде D на большом платинированном платиновом электроде P в атмосфере водорода. Затем раствор переводился в измерительную ячейку B, где насыщался азотом. Все измерения проводились в атмосфере азота. Испытуемый электрод K представлял собой стержень из спектрально чистого никеля диаметром 1,5 мм. Видимая поверхность электрода составляла 0,28 см^2. Электрод предварительно обезжиривался в кипящем растворе 4 N NaOH в течение 10 мин., затем тщательно промывался водой и непосредственно перед опытом равномерно зачищался стеклом и полировался стеклянной палочкой. Поляризация постоянным током осуществлялась при помощи электрода A. Электродом сравнения C служил водородный или окисносеребряный электрод в том же растворе.

Перед снятием кривой перенапряжения электрод подвергали длительной (~2 час.) анодной поляризации током, равным 100 mA/см². Кривые перенапряжения снимались в интервале плотностей тока от $6 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ А/см². Полученные данные хорошо воспроизводились, кривые, снятые от больших плотностей к малым и обратно, практически совпадали.

На рис. 2 приведена кривая зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока, снятая в 1 N растворе NaOH (верхняя кривая), и та же кривая после внесения поправок на омическое падение напряжения в растворе (нижняя кривая). Величина этих поправок определялась по кривым спада потенциала после размыкания тока, о чем будет сказано ниже.

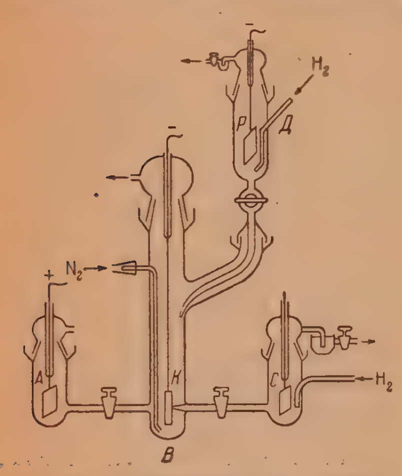


Рис. 1. Измерительная ячейка

Как видно из рисунка, в интервале плотностей тока от $6 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ А/см² между η и lg i наблюдается прямолинейная зависимость, отвечающая уравнению Тафеля с коэффициентом b =35—40 mV. При дальнейшем увеличении плотности тока наклон кривой постепенно меняется, и устанавливается новая прямолинейная зависимость. Следует отметить, что на этом, втором, участке кривой до введения поправок на омическое падение напряжения в растворе значения коэффициента b зависели от положения измерительного сифона относительно электрода и от опыта к опыту менялись от 118 до 160 mV. Однако после внесения поправок на омическое падение напряжения в растворе получались хорошо воспроизводимые кривые с коэффициентом b =95—105 mV.

Полученные нами значения коэффициента b в интервале плотностей тока $6 \cdot 10^{-6}$—$1 \cdot 10^{-3}$ А/см² удовлетворительно согласуются с результатами Л. И. Волчковой и А. И. Красильщикова [4] и В. Н. Фисейского и Я. И. Турьяна [5]. При более высоких плотностях тока наши данные ближе к данным В. Н. Фисейского и Я. И. Турьяна.

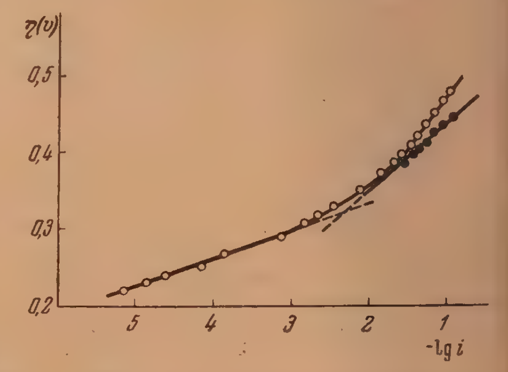


Рис. 2. Кривая кислородного перенапряжения на никелевом электроде в 1 N NaOH. ○ — экспериментальные точки; ● — после внесения поправок

Нами исследовалась зависимость перенапряжения от концентрации щелочи. В табл. 1 даны значения перенапряжения в зависимости от плотности тока и концентрации щелочи. Приведенные значения усреднены из ряда опытов.

Данные табл. 1 показывают, что при плотностях тока, отвечающих первому участку кривой, перенапряжение не зависит от концентрации OH-ионов в растворе.

Несовершенства нашей установки для снятия кривых спада перенапряжения не позволили нам определить величины омического падения напряжения в разбавленных растворах при больших плотностях тока. Поэтому точных данных по значениям перенапряжения в 0,01 N растворе

Таблица 1

Концентр. щелочи NaOH	Величины перенапряжения в вольтах при плотностях тока в А/см²					
	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
5*N*	0,235	0,267	0,307	0,357	0,376	0,448
1*N*	0,230	0,267	0,300	0,356	0,374	0,446
0,1*N*	0,230	0,274	0,319	0,358	0,363	—
0,01*N*	0,211	0,260	0,312	—	—	—

и частично в 0,1 *N* при больших плотностях тока получить не удалось. На основании же имеющихся данных нельзя сделать какие-либо заключения о зависимости перенапряжения от концентрации OH′-ионов для второго участка кривой перенапряжения.

Наличие на кривой перенапряжения двух участков, отвечающих различной зависимости скорости выделения кислорода от потенциала, указывает на то, что стадии, определяющие скорость процесса на этих участках, различны.

Кривые заряжения никелевого электрода

Снятие кривых заряжения проводилось в том же приборе и на том же электроде, что и снятие кривых перенапряжения. Потенциал «свежезачищенного» никелевого электрода при погружении его в раствор составлял

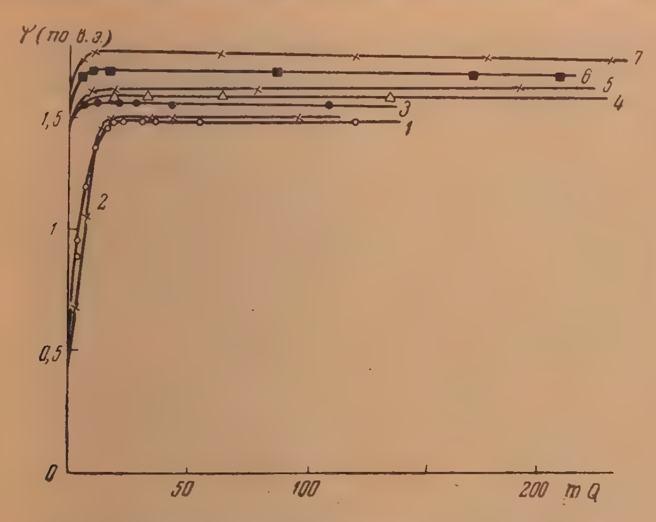


Рис. 3. Кривые анодного заряжения воздушно-окисленного никелевого электрода в 1 *N* NaOH. *1*, ● — $1 \cdot 10^{-6}$ А/см²; *2*, × — $1 \cdot 10^{-5}$ А/см²; *3*, ○ — $1 \cdot 10^{-4}$ А/см²; *4*, △ — $1 \cdot 10^{-3}$ А/см²; *5*, ⋁ — $5 \cdot 10^{-3}$ А/см²; *6*, ■ — $1 \cdot 10^{-2}$ А/см²; *7*, * — $1,7 \cdot 10^{-2}$ А/см²

,3—0,4 V по отношению к нормальному водородному электроду в том же астворе*. Кривые анодного заряжения такого электрода в 1 *N* растворе аOH токами разной плотности — от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1,7 \cdot 10^{-2}$ А/см² приведены а рис. 3. По оси абсцисс отложено количество электричества в миллиулонах, по оси ординат — значения потенциала электрода. На кривых

* В дальнейшем все значения потенциалов даются по отношению к водородному ектроду в том же растворе.

анодного заряжения наблюдается непрерывное возрастание потенциала вплоть до величины потенциала стационарного выделения кислорода. Емкость электрода, рассчитанная на участке кривой, отвечающем сравнительно быстрому росту потенциала, составляла примерно 10 000 μF/см². Большое значение емкости указывает на то, что на участке кривой, предшествующем стационарному выделению кислорода, наряду с заряжением двойного слоя протекает процесс адсорбции кислорода.

На рис. 4 приведены кривые катодной поляризации, снятые сразу после различной по длительности анодной поляризации. На этих кривых имеется задержка в изменении потенциала при значении 1,38—1,40 V.

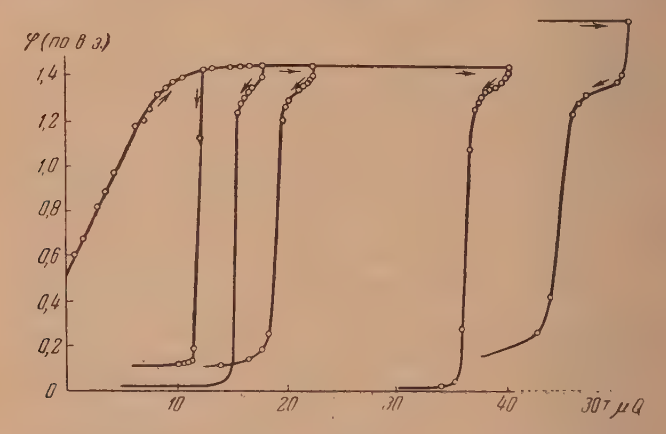


Рис. 4. Кривые катодного заряжения никелевого электрода, снятые после разной по длительности предварительной анодной поляризации $i_a = 1 \cdot 10^{-5}$ А/см²; $i_k = 5 \cdot 10^{-6}$ А/см²

Такому потенциалу по литературным данным [10, 11] соответствует восстановление Ni_2O_3. Как видно из приведенных кривых, величина задержки при катодной поляризации зависит от длительности предварительной анодной поляризации. В табл. 2 приведены значения количества электричества, затраченного при анодной поляризации, и количества электричества, отвечающего задержке при катодной поляризации.

Как видно из таблицы, количество электричества, отвечающее катодной задержке, увеличивается с длительностью анодной поляризации, но всегда меньше количества электричества, введенного при анодной поляризации. Этот факт, а также отсутствие аналогичной задержки на кривых анодной поляризации указывают на то, что процессы окисления электрода и выделения кислорода идут одновременно при одном и том же значении потенциала. Наиболее вероятно, что эти процессы протекают через образование на поверхности высшего окисла никеля типа Ni_2O_4 или NiO_2, или $Ni_2O_3(O)$ известного в литературе [12], который неустойчив и распадается с выделением O_2 и образованием Ni_2O_3.

При больших плотностях тока, когда потенциалы выделения кислород[а] отличаются от потенциала образования Ni_2O_3 на 0,3—0,4 V, на кривы[х] заряжения процессы окисления электрода и выделения кислорода можн[о] наблюдать раздельно. Такие кривые снимались нами при помощи катодног[о] осциллографа за время до 1 сек.

Нами был использован катодный осциллограф постоянного тока. Изменение потенциала подавалось на вертикальный вход осциллографа. Получающиеся кривые фотографировались. Для калибровки оси потенциалов на кадр пленки, помимо самой кривой заряжения, фотографировались две горизонтальные прямые, отвечающие определенному значени[ю] потенциала. Калибрование оси времени проводилось по кривой заряжени[я]

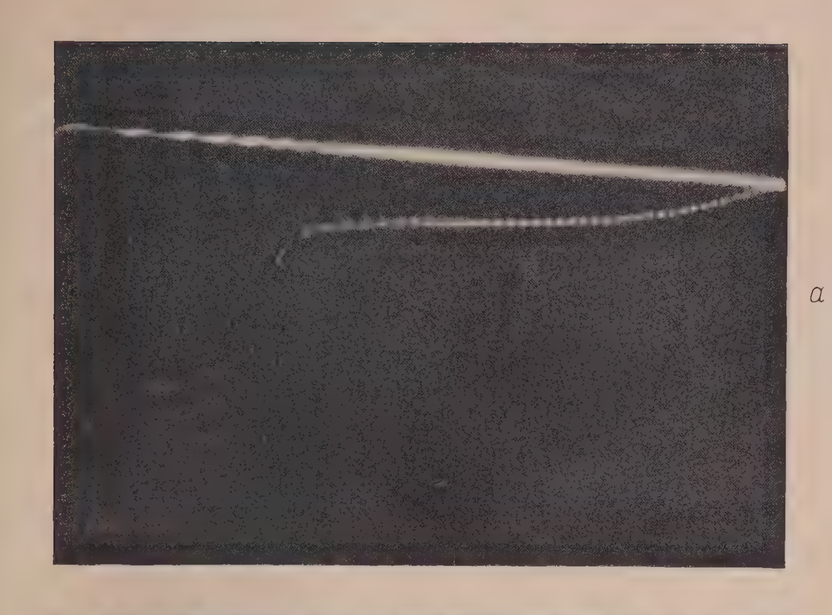




Рис. 5. Осциллограммы заряжения никелевого электрода. *а* — анодное заряжение, *б* — анодное и катодное заряжение

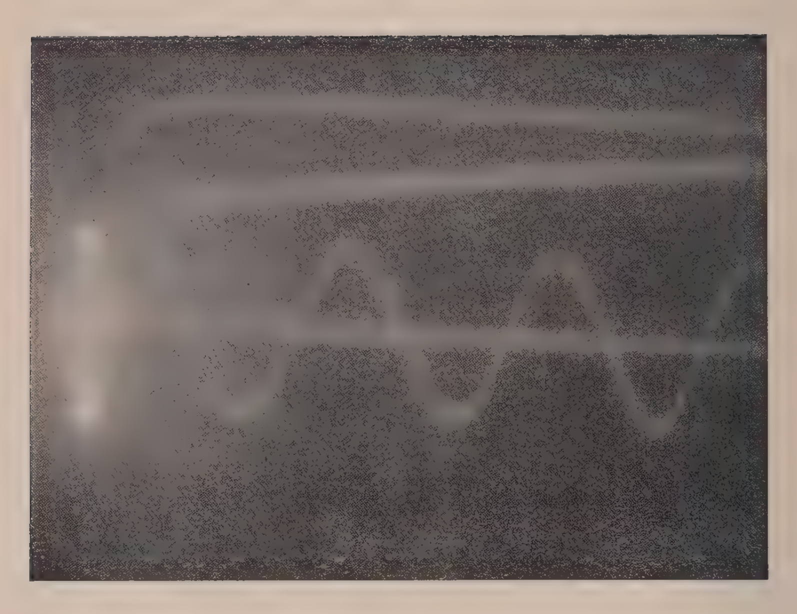


Рис. 6. Осциллограмма спада перенапряжения после размыкания тока ($i = 42{,}5$ mA / см^2)

конденсаторов известной емкости постоянной силой тока, время заряжения t рассчитывалось по формуле $t = \frac{C\Delta V}{I}$, где C — емкость конденсатора,

Таблица 2

Анодная поляризация			Катодная поляризация	
i А/см²	пропущенное количество электричества в миллликулонах на 1 см²	i А/см²	количество электричества, соответствующее задержке потенциала в милликулонах на 1 см²	потенциал начала задержки в вольтах по в. э.
$2{,}58 \cdot 10^{-6}$	51	$2{,}58 \cdot 10^{-6}$	3,170	1,38
$9{,}9 \cdot 10^{-6}$	180	$1{,}10^{-6}$	2,980	1,38
$9{,}9 \cdot 10^{-6}$	360	$1{,}10^{-6}$	3,697	1,37
$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	8,8	$5 \cdot 10^{-6}$	0,220	1,38
	13,7		1,630	1,38
	17,0		2,230	1,38
	22,0		2,820	1,38
	28,0		3,360	1,38
	39,0		3,690	1,38
$1 \cdot 10^{-3}$	1800,0	$3{,}3 \cdot 10^{-6}$	3,060	1,38
	3600		4,080	1,40
$5 \cdot 10^{-3}$	9000	$3{,}3 \cdot 10^{-6}$	3,415	1,39
	18000		3,660	1,40

ΔV — изменение напряжения на пластинах конденсатора за время t, I — сила заряжающего тока.

На рис. 5 приведены две из полученных нами осциллограмм: на осциллограмме *а* приведена кривая анодного заряжения, на осциллограмме *б* — кривые анодного и катодного заряжения электрода.

Как видно на кривой анодного заряжения (осциллограмма *а*), сначала наблюдается быстрый рост потенциала, затем задержка при значении 1,44—1,47 V и снова подъем до значения потенциала стационарного выделения кислорода.

Аналогичная задержка (осциллограмма *б*) по потенциалу и величине наблюдалась и на кривой катодной поляризации. Величину задержки можно примерно оценить в 5—6 mQ/см² видимой поверхности, т. е. она близка по величине к задержке на кривой катодной поляризации, снятой обычным методом после длительной анодной поляризации (см. табл. 2). Если учесть, что истинная поверхность нашего электрода, как показали измерения в переменном токе, приблизительно в 3,5 раза больше видимой, то величина этой задержки составляет $\sim$ 1,5 mQ/см². Примерно такую же величину задержки при анодном окислении никелевого электрода нашли Хиклинг и Спайс [11]. Этому количеству электричества отвечает образование нескольких (порядка пяти) слоев Ni_2O_3; если принять, что образование Ni_2O_3 идет через окисление NiO, находящегося на поверхности воздушноокисленного электрода, постоянная решетки Ni равна $3{,}54 \cdot 10^{-8}$, и решетка гранецентрированная.

Полученные кривые заряжения показали, что при плотностях тока, отвечающих первому участку кривой перенапряжения, процессы окисления электрода и выделения кислорода протекают одновременно при одном и том же значении потенциала. При плотностях тока, соответствующих второму участку кривой, процессы окисления электрода и выделения кислорода наблюдаются раздельно.

Кривые спада перенапряжения после выключения тока

Снятие кривых спада перенапряжения после выключения тока производилось осциллографическим методом, разработанным Н. А. Федотовым и подробно изложенным в его статье [13]. Этот метод позволял измерять спад потенциала от 0,2—0,3 mV до 100 mV за время порядка нескольких единиц на 10^{-5} сек. Точность измерения потенциала составляла 5—10%.

Измерение спада производилось после получения воспроизводимой кривой перенапряжения. На рис. 6 дана кривая спада перенапряжения после выключения поляризующего тока, плотностью 43 mA/см² $\eta = 0{,}410$ V. Помимо самой кривой спада на тот же кадр нанесены: а) горизонтальная линия, фиксирующая исходное положение до размыкания тока, б) горизонтальная линия (верхняя), служащая для калибровки оси потенциалов и в) синусоида, отвечающая переменному току в 10 000 гц, служащая для калибровки оси времени. Схематическое изображение кривой спада дано на рис. 7. Точка O — исходное положение луча, отрезок a соответствует спаду потенциала, связанному с уничтожением омического падения напряжения в растворе. Емкость, рассчитанная на этом участке кривой, измеряется в долях μF, причем величина спада потенциала на этом участке находится в линейной зависимости от плотности поляризующего тока. Отрезок 3 соответствует спаду перенапряжения за промежуток времени t.

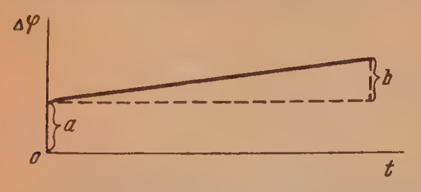


Рис. 7. Схематическое изображение кривой спада перенапряжения. a — величина омического падения напряжения в растворе; b — величина изменения перенапряжения во времени

Из полученных кривых спада по формуле, выведенной А. Н. Фрумкиным [14] и устанавливающей зависимость между величиной спада потенциала ($\Delta\eta$) за время t, плотностью тока (i_0) в момент прекращения поляризации, емкостью электрода (C) и величиной коэффициента b

$$\Delta\eta = b \lg\left(1 - \frac{2{,}3 i_0 t}{Cb}\right),$$

рассчитывались величины емкости для разных потенциалов. Полученные значения приведены в табл. 3.

Таблица 3

i в mA/см²	t в сек.	b в mV	Емкость на 1 см² видимой поверхности в μF	Емкость на 1 см² истинной поверхности в μF	Величина спада перенапряжения в mV	Перенапряжение в вольтах
8,35	$2\cdot10^{-4}$	105	1365	390	0,96	0,360
3,3	$2\cdot10^{-4}$	33	985	280	0,72	0,330
0,835	$2\cdot10^{-4}$	33	550	160	0,31	0,298
70,8	$2{,}5\cdot10^{-4}$	96	1320	380	11,7	0,445
42,4	$2{,}5\cdot10^{-4}$	96	1180	335	8,7	0,408
21,1	$2{,}5\cdot10^{-4}$	96	1440	410	3,5	0,380
3,53	$2{,}5\cdot10^{-4}$	38	1080	310	0,38	0,330
106	$2\cdot10^{-4}$	96	1330	380	18,0	0,420
53	$2\cdot10^{-4}$	96	1570	450	13,5	0,390
35,4	$2\cdot10^{-4}$	96	1280	365	5,6	0,375
21,2	$1{,}5\cdot10^{-4}$	96	1200	345	3,0	0,365
14	$1{,}5\cdot10^{-4}$	96	900	255	2,6	0,350

Как видно из таблицы, найденные величины емкости значительно больше, чем емкость двойного слоя. Емкость растет с потенциалом и в интервале от 0,290 до 0,450V меняется от 160 до 450 μF на 1 см² истинной поверхности. Наши измерения в переменном токе показали, что при окислении электрода практически не происходит разрыхления его поверхности. Такие большие значения емкости могут быть объяснены только наличием на поверхности электрода электромоторноактивного вещества. Спад потенциала после выключения поляризующего тока связан с распадом этого электромоторноактивного вещества, которым, по нашим данным, является высшее кислородное соединение никеля. Поэтому при расчете емкости по приведенной выше формуле надо подставлять значения b, отвечающие первому участку кривой перенапряжения, для которого, как мы покажем ниже, лимитирующей стадией является распад высшего кислородного соединения. Выделению кислорода на первом участке и спаду потенциала после выключения тока на обоих участках должна отвечать одна и та же кинетическая зависимость между потенциалом и $\lg i$.

Таблица 4

Перенапряжение	Емкость в μF при b=96 mV	Емкость в μF при b=33—38 mV	Перенапряжение	Емкость в μF при b=96 mV	Емкость в μF при b=33—38 mV
0,445	380	295	0,420	380	190
0,408	335	265	0,390	450	—
0,380	410	380	0,375	365	310
0,330	—	310	0,365	345	275
			0,350	255	210

В табл. 4 приведены значения емкости, рассчитанные по данным табл. 3, но при значении коэффициента b 33—38 mV. Для сравнения приведен столбец 5 из табл. 3.

СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АНОДНОПОЛЯРИЗОВАННОГО НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА ПО ИЗМЕРЕНИЯМ В ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

Свойства кислородных соединений, образующихся на никелевом электроде в процессе анодной поляризации, изучались посредством измерения емкости и сопротивления электрода в мостике, питаемом переменным током различной частоты. Возможность использования такого метода в целях исследования поверхности металлов при анодных процессах, включая и область высоких анодных потенциалов, была показана в работе Т. И. Борисовой и В. И. Веселовского [7]. В этой же статье даны основные принципы измерения, прибор и схема установки, использованные и в настоящей работе.

Исследуемым электродом являлась проволока спектрально чистого никеля с поверхностью, равной в одной серии опытов S =0,07 см², в другой серии S =0,14 см². Предварительная подготовка электрода не отличалась от описанной выше.

Определение емкости и омической составляющей сопротивления электрода при различных потенциалах производилось в 1 N NaOH, в интервале поляризации от —0,3 до +1,8 V и от +0,6 V (потенциала воздушно-окисленного электрода) до +1,8 V (относительно водородного электрода в том же растворе).

На рис. 8 изображены экспериментальные данные, показывающие зависимость емкости (кривая *I*) и омической составляющей сопротивления электрода (кривая *II*) от потенциала. На кривой *III* приведены значения постоянного тока при соответствующих потенциалах. На рис. 9 даны кривые

емкости, снятые при двух частотах переменного тока: кривая *I*—200 гц, кривая *II*—2000 гц, а также отдельными точками нанесены некоторые значения, полученные при частоте, равной 10 000 гц.

При постепенном переходе от катодной поляризации к анодной на приведенных кривых отмечается ряд характерных особенностей, позволяющих установить образование на поверхности различных окислов никеля. Так, при потенциале на 150 mV анoднее обратимого водородного электрода на кривой емкости появляется максимум. Возникновение этого максимума может быть вызвано как процессом десорбции водорода, так

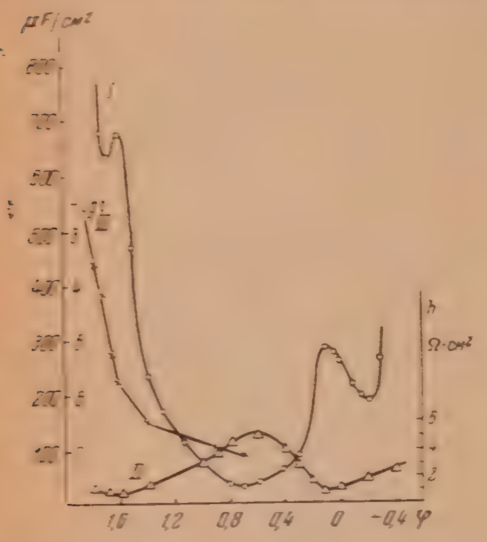


Рис. 8. Зависимость от потенциала никелевого электрода: кривая *I* — емкости, кривая *II* — омической составляющей и кривая *III* — плотности поляризующего тока (200 гц: ○ — емкость, ▲ — омическая составляющая)

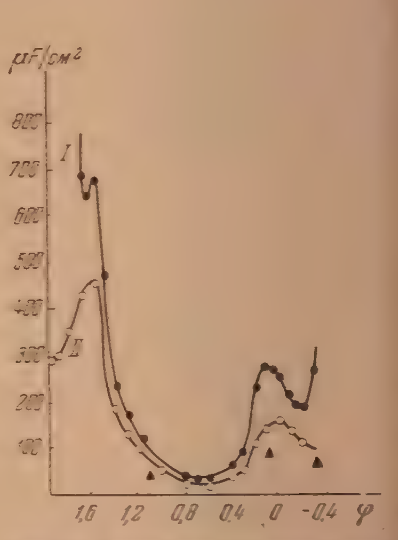


Рис. 9. Зависимость емкости никелевого электрода от потенциала при разных частотах переменного тока. ● — 200 гц, ○ — 2000 гц, ▲ — 10 000 гц

и началом окисления электрода. Последнее предположение, находящееся в согласии с литературными указаниями на образование NiO при этом потенциале, является, очевидно, наиболее вероятным.

Из кривой *I* рис. 8 видно, что вблизи —0,6 V происходит снижение емкости в 4—5 раз по сравнению с емкостью неокисленной поверхности, и, что особенно существенно, в этой же области наблюдается максимум омического сопротивления электрода (кривая *II*, рис. 8). Следовательно, эти измерения, фиксирующие наряду с емкостью электрода и ход омической составляющей с потенциалом в процессе анодного окисления, позволяют однозначно заключить, что окисел никеля, находящийся на поверхности при потенциалах —0,6—+0,8 V, обладает плохой электропроводностью. К аналогичному выводу пришли А. А. Раков, Т. И. Борисова и Б. В. Эршлер [15] на основании анализа поведения только емкостной компоненты сопротивления электрода.

Последующий подъем емкости и падение величины омического сопротивления более анодно, чем +1,0 V, соответствует возрастающему окислению поверхности. Такое изменение определяемых электрических характеристик системы указывает на хорошую проводимость высших кислородных соединений никеля.

Максимум емкости при +1,6 V, связанный, очевидно, с образованием высшего окисла никеля, отчетливо выражен при измерениях током повы-

шенной частоты (2000 гц), когда процесс выделения молекулярного кислорода не успевал проходить. При более низких частотах, таких, как 200 гц, при которых возможно протекание обоих процессов, этот максимум почти закрывается подъемом, обусловленным выделением молекулярного кислорода. Этот факт показывает, что на никеле процессы окисления электрода и выделения кислорода протекают одновременно. Поэтому можно с большей вероятностью утверждать, что выделение кислорода на никелевом аноде идет через образование и распад высших кислородных соединений.

Повышенные значения емкости, полученные на всем протяжении кривой, как при низких, так и при высоких частотах переменного тока, указывают на значительное отклонение в применяемом нами образце величины истинной поверхности от видимой. На основе наших измерений отношение этих величин достигает 3—3,5.

Измеренная величина емкости при потенциале +1,65 V, равная 700 μF/см² на видимую поверхность или 200 μ F/см² на истинную, близкая к величинам емкости, полученным из кривых спада, значительно превосходит емкость двойного слоя.

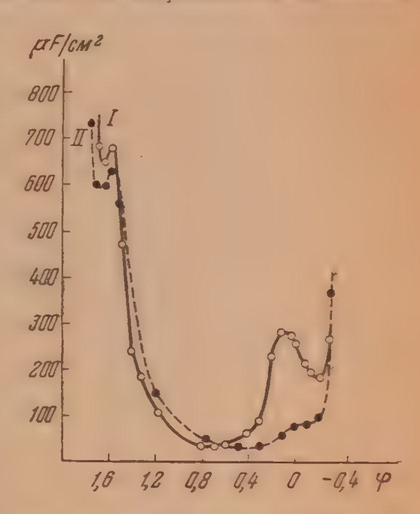


Рис. 10. Зависимость емкости никелевого электрода от потенциала при анодной и катодной поляризации. Емкость 200 гц. ● — анодный ход. ○ — катодный ход

На рис. 10 приведены изменения емкости при анодной поляризации (кривая *I*) и катодной (кривая *II*). Как видно, кривые емкости анодного и катодного хода до потенциала +0,5 V лежат близко друг к другу. Это обстоятельство указывает на то, что в наших опытах окисление поверхности электрода не приводило к существенному изменению величины истинной поверхности, и принятый нами коэффициент пересчета с видимой поверхности на истинную для никелевого электрода, в первом приближении, мог быть использован и при соответствующем пересчете поверхности окисленного электрода.

Таким образом измерения в переменном токе показали, что при анодной поляризации никелевого электрода на его поверхности образуются различные по своим свойствам соединения с кислородом. Получены экспериментальные данные, непосредственно связывающие процесс выделения кислорода с образованием высших окислов никеля.

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА НИКЕЛЕ

Проведенное нами четырьмя вышеописанными методами исследование состояния никелевого электрода при анодной поляризации его до потенциалов, отвечающих области кислородного перенапряжения, однозначно показало, что выделение кислорода происходит на поверхности электрода, покрытой слоем окислов, и само выделение кислорода теснейшим образом связано со свойствами этих окислов.

При анодной поляризации воздушноокисленного никелевого электрода, как показали полученные нами кривые заряжения и кривые зависимости емкости и омического сопротивления электрода от потенциала и частоты, происходит дальнейшее окисление никелевого электрода. При малых плотностях поляризующего тока, отвечающих первому участку кривой перенапря-

жения, процессы окисления электрода и выделения кислорода идут одновременно при одном и том же значении потенциала. Этот потенциал зависит от плотности поляризующего тока и всегда более, чем положительный потенциал, отвечающий образованию и снятию окисла никеля типа Ni_2O_3. Вероятнее всего, при анодном окислении электрода образуется высший окисел никеля типа NiO_2 или Ni_2O_4, или же $Ni_2O_3(O)$, содержащий избыточный кислород. Этот высший окисел никеля неустойчив и распадается с выделением кислорода и образованием Ni_2O_3, восстановление которого мы и наблюдаем на катодных кривых заряжения. Количество образующегося Ni_2O_3 зависит от длительности предварительной анодной поляризации, однако при длительной поляризации токами малой плотности или при поляризации большими плотностями тока электрод покрывается слоем Ni_2O_3, состоящим примерно из пяти атомных слоев, на которых и происходит дальнейшее выделение кислорода. Поэтому, рассматривая процесс выделения кислорода на никелевом электроде, мы должны рассматривать его на электроде, покрытом слоем Ni_2O_3. Процесс выделения кислорода можно представить идущим через две последовательные стадии: 1) разряд гидроксил-иона с образованием высшего окисла никеля или адсорбированного кислорода и 2) распад этого промежуточного соединения с выделением молекулярного кислорода, причем при этой второй стадии выигрывается энергия рекомбинации атомов кислорода. Эти две стадии можно записать в следующем виде:

$$^1/_2\, Ni_2O_3 + OH^- - e \rightarrow {}^1/_2\, Ni_2O_4 + {}^1/_2\, H_2O \qquad (1)$$

или

$$^1/_2\, Ni_2O_3 + OH^- - e \rightarrow {}^1/_2\, Ni_2O_3\,(O)_{адс} + {}^1/_2\, H_2O \qquad (1')$$

и

$$Ni_2O_4 \rightarrow Ni_2O_3 + {}^1/_2 O_2 \qquad (2)$$

или (2')

$$Ni_2O_3(O) \rightarrow Ni_2O_3 + {}^1/_2 O_2.$$

Зависимость скорости первой стадии, которая является по существу электрохимическим разрядом, от потенциала определяется уравнением:

$$i_1 = K_1\, [OH^-]\, e^{\alpha\varphi F/RT}, \qquad (3)$$

где i — скорость первой стадии, φ — потенциал электрода, F — число Фарадея, T — температура в абсолютной шкале, R — газовая постоянная, α — численный коэффициент $(1 > \alpha > 0)$.

Скорость второй стадии будет зависеть от количества образующегося Ni_2O_4 или адсорбированного кислорода, т. е.

$$i_2 = K_2\, [Ni_2O_4] \qquad (4)$$

или

$$i_2' = K_2'\, [Ni_2O_3\,(O)]. \qquad (4')$$

При проведении процесса выделения кислорода со скоростями, отвечающими первому участку кривой перенапряжения, лимитирующей стадией является вторая — распад высшего кислородного соединения. Доказательством этого является, во-первых, совпадение потенциалов окисления электрода и выделения кислорода при этих плотностях тока, когда само значение потенциала определяется количеством высшего окис-

ла на поверхности, который, как показали наши данные по изучению спада потенциала после выключения тока, электромоторноактивен; во-вторых, сильно замедленный спад перенапряжения после прекращения поляризации.

Приняв вторую стадию лимитирующей в процессе выделения кислорода для первого участка кривой перенапряжения и использовав условие электрохимического равновесия для первой стадии:

$$\frac{[Ni_2O_4]^{1/2}\,[H_2O]^{1/2}}{[Ni_2O_3]^{1/2}\,[OH^-]} = K_3 e^{\varphi F/RT}, \tag{5}$$

мы получим выражение, связывающее скорость выделения кислорода с потенциалом электрода:

$$i = K_2 K_4\,[OH^-]^2 e^{2\varphi F/RT} = K_5\,[OH^-]^2\,e^{2\varphi F/RT}, \tag{6}$$

где

$$K_4 = K_3 \frac{[Ni_2O_3]^{1/2}}{[H_2O]^{1/2}}, \text{ а } K_5 = K_2 K_4.$$

Прологарифмировав и решив уравнение относительно φ, получим

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{2F}\ln i - \frac{RT}{F}\ln[OH^-] \tag{7}$$

или для перенапряжения

$$\eta = \text{const}' + \frac{RT}{2F}\ln i. \tag{8}$$

Вытекающая из уравнения (8) независимость перенапряжения от концентрации гидроксил-ионов находится в соответствии с нашими результатами. Значение коэффициента перед логарифмом плотности тока, рассчитанное по уравнению при $t = 20°$ С, равно 29 mV, опытное значение коэффициента равно 33—38 mV.

Скорость распада высшего кислородного соединения при возрастании потенциала на 30 mV увеличивается в 10 раз, скорость разряда OH^--иона при этом увеличивается только в 1,8 раза, что вытекает из уравнения (3), если принять коэффициент α равным $^1/_2$. Следовательно, при увеличении потенциала скорость первой стадии будет возрастать медленее,чем второй, и при определенных значениях потенциала скорость второй стадии станет больше первой, и суммарная скорость процесса будет определяться процессом разряда иона гидроксила на поверхности, покрытой Ni_2O_3 и высшим кислородным соединением, количество последнего должно соответствовать потенциалу электрода.

Из уравнения (3), при $\alpha = {}^1/_2$, вытекает следующая зависимость между потенциалом и $\ln i$, которая должна отвечать второму участку кривой перенапряжения:

$$\varphi = \text{const} + \frac{2RT}{F}\ln i - \frac{2RT}{F}\ln[OH^-] \tag{9}$$

или же для

$$\eta = \text{const} + \frac{2RT}{F}\ln i - \frac{RT}{F}\ln[OH^-].$$

Коэффициент перед логарифмом плотности тока равен 116 mV, опытный коэффициент b = 95—105 mV. Несовпадение между опытным и расчетным

коэффициентами формально может быть связано с тем, что α для процесса разряда OH^--иона не равно $^1/_2$.

Итак, при сравнительно низких потенциалах и малых плотностях тока, отвечающих первому участку кривой перенапряжения, скорость суммарного процесса электрохимического выделения кислорода лимитируется скоростью распада высшего кислородного соединения никеля; при потенциалах, отвечающих второму участку кривой перенапряжения — скоростью разряда гидроксил иона с образованием высшего кислородного соединения никеля.

В заключение выражаем благодарность проф. В. И. Веселовскому за постановку работы и помощь при обсуждении полученных результатов.

ВЫВОДЫ

Проведенное исследование аноднополяризованного никелевого электрода методом снятия кривых перенапряжения, кривых заряжения, кривых спада перенапряжения после выключения поляризующего тока и определение состояния поверхности электрода в переменном токе позволило сделать следующие выводы о механизме процесса кислородного перенапряжения.

1. Процесс выделения кислорода идет на поверхности электрода, покрытого слоем Ni_2O_3, через образование и распад высшего кислородного соединения никеля.

2. При малых плотностях тока скорость выделения кислорода лимитируется скоростью распада высшего кислородного соединения, при больших плотностях — скоростью образования его при разряде OH^--ионов.

3. Экспериментальные результаты исследования механизма и кинетики выделения кислорода на никелевом электроде в щелочи находятся в полном соответствии с основным положением химической (каталитической) теории электродных процессов об определяющей роли поверхностных кислородных соединений в анодных электрохимических реакциях.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
3.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Foerster, Z. Elecktroch., 13, 414, 1907.
2. J. Zedner, Z. Elecktroch., 11, 809, 1905; 12, 4663, 1906; 13, 752, 1907.
3. G. Grube u. A. Vogt, Z. Elecktroch., 44, 353, 1938.
4. Л. И. Волчкова и А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 23, 414, 1949.
5. В. Н. Фисейский и Я. И. Турьян, Журн. физ. химии, 24, 567, 1950.
6. С. В. Горбачев и Н. П. Жук (Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, Госхимиздат, 1951, стр. 324—325).
7. Т. И. Борисова и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 27, 1195, 1953.
8. В. И. Гинзбург и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 24, 366, 1950.
9. К. И. Розенталь и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 27, 1163, 1953.
10. Л. М. Волчкова, А. Антонова, А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 23, 714, 1949.
11. A. Hickling a. J. Spise, Trans. Farad. Soc., 11—12, 762, 1947.
12. Д. П. Богацкий, Журн. общ. химии, 21, 3, 1951.
13. Н. А. Федотов, Журн. физ. химии, 25, 3, 1951.
14. А. Н. Фрумкин, Acta phys.-chem. URSS, 18, 23, 1943.
15. А. А. Раков, Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 22, 1930, 1948.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ МЕХАНИЗМА РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

III. РАСПАД ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА И ЕЕ п,п'-ДИНИТРО- И п.п'-ДИМЕТОКСИ-ПРОИЗВОДНЫХ В БЕНЗОЛЕ И НИТРОБЕНЗОЛЕ*

Р. И. Милютинская и Х. С. Багдасарьян

Систематическое исследование радикальных реакций полимеризации и квантово-химические представления о свободных радикалах и молекулах с π-электронами позволили сформулировать некоторые положения теории радикальной (гомолитической) реакционной способности**. Согласно этой теории свободные радикалы $\dot{R}$, молекулы виниловых соединений (С=С) и молекулы, содержащие «подвижный» водород НА, могут быть расположены в «ряды реакционной способности», которые обладают следующим свойством: если радикал $\dot{R}_1$ расположен в ряду реакционной способности выше радикала R_2, то скорости реакций:

$$\dot{R} + C = C \rightarrow R - C - \dot{C}, \quad (1)$$

$$\dot{R} + HA \rightarrow RH + \dot{A} \quad (2)$$

для радикала $\dot{R}_1$ всегда выше, чем для радикала $\dot{R}_2$, для любых С=С и НА, причем скорость этих реакций при данном $\dot{R}$ тем выше, чем выше молекулы С = С и НА расположены в рядах реакционной способности. Аналогичные утверждения справедливы и для двух произвольно взятых молекул С=С или НА. Заметим, что каждый радикал $\dot{R}$ можно себе представить образованным из молекулы С=С или НА путем реакции (1) или (2). Тогда второй, очень важный вывод теории радикальных реакций может быть сформулирован следующим образом: чем выше реакционная способность валентнонасыщенных молекул С=С или НА, тем ниже реакционная способность радикалов, образующихся в результате реакций (1) и (2). Таким образом валентнонасыщенные молекулы С=С и НА с одной стороны и соответствующие им (в указанном выше смысле) радикалы с другой стороны образуют антибатные ряды.

Было также показано, что расположение радикалов и валентнонасыщенных молекул в рядах реакционной способности может быть установлено независимым путем по величине термохимического отклонения от аддитивности или по величине «энергии сопряжения», вычисляемой теоретически [1, 2]. Позднее В. В. Воеводский [5] показал, что указанные выше закономерности соблюдаются и для углеводородных радикалов и молекул, не содержащих сопряженной системы связей.

Следует подчеркнуть, что эти представления, строго говоря, применимы только к углеводородам и углеводородным радикалам. Хотя в действительности оказалось, что теория применима к гораздо более широкому кругу

---

* Первое и второе сообщение из этой серии опубликованы [1, 2].

** Эти представления были развиты одним из авторов (*Х. Б.*) в начале 1948 г. в докладе, представленном к VI конференции по высокомолекулярным соединениям, и опубликованы в 1949 г. [3, 4]. В период 1947—1950 гг. близкие представления о радикальной реакционной способности были высказаны рядом зарубежных авторов.

соединений, все же наличие в реагирующих молекулах полярных групп часто приводит к отклонениям от указанных закономерностей. Например, с этим связано наблюдающееся в некоторых случаях совместной полимеризации строгое чередование обоих мономерных звеньев в полимерной цепи. Таким образом дальнейшее развитие теории радикальной реакционной способности требует выяснения вопроса, как влияют полярные заместители на течение радикальных реакций.

С целью предварительной ориентировки в этой новой проблеме нами было исследовано влияние полярных заместителей (п,п'-динитро и п,п'-диметокси) в молекуле перекиси бензоила на скорость ее распада в бензоле и нитробензоле и на выход двуокиси углерода и производных бензойной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перекись п,п'-динитробензоила получена с выходом 90% (из п-нитробензоилхлорида и перекиси натрия). После перекристаллизации из толуола содержание перекиси в продукте оказалось близким к 100%.

Перекись п,п'-диметоксибензоила получалась действием перекиси натрия или перекиси водорода на п-метоксибензоилхлорид, который, в свою очередь, был приготовлен из анисовой кислоты и пятихлористого фосфора. Нам не удалось получить выходов перекиси больше 20%, так как п-метоксибензоилхлорид очень легко омыляется в условиях синтеза даже при —4°. Для очистки перекиси от анисовой кислоты и других загрязнений сырой продукт перекристаллизован из этилацетата, промыт на фильтре этиловым спиртом при комнатной температуре и высушен в высоком вакууме. Очищенный продукт содержит 98% перекиси.

Методика исследования скорости распада и определения выходов двуокиси углерода и кислоты описаны раньше [1].

Термический распад перекисей исследован в растворе бензола и в растворе нитробензола при 75°. Чтобы предотвратить цепной распад перекисей и измерить скорость первичного термического распада, опыты проведены при очень малых концентрациях (0,0018 моль/л) перекиси [1]. Полученные результаты собраны в таблице.

Таблица

Распад перекиси бензоила и ее производных в бензоле и нитробензоле при 75°. Концентрация перекиси 0,0018 моль/л

Перекись	Бензол			Нитробензол		
	$\frac{\Delta ПБ \cdot 10^4}{ПБ_0 \cdot мин.}$	$\frac{БК}{\Delta ПБ}$	$\frac{CO_2}{\Delta ПБ}$	$\frac{\Delta ПБ \cdot 10^4}{ПБ_0 \cdot мин.}$	$\frac{БК}{\Delta ПБ}$	$\frac{CO_2}{\Delta ПБ}$
бензоила	11	0	1,0	11	0,4	0,6
п, п'-динитробензоила. . .	5	0,4	0,6	7	0,5	0,5
п, п'-диметоксибензоила . .	30	0,06	0,95	47	0,5	0,5

Величина $\frac{\Delta ПБ \cdot 10^4}{ПБ_0 \cdot мин}$ представляет долю распавшейся перекиси за 1 мин. Так как доля распавшейся перекиси $\frac{\Delta ПБ}{ПБ_0}$ не превышала 0,2, то приведенные в таблице числа близки к константам первого порядка, выраженным в мин.$^{-1}$ Величины $\frac{БК}{\Delta ПБ}$ и $\frac{CO_2}{\Delta ПБ}$ обозначают выход бензойной кислоты и двуокиси углерода на половину молекулы перекиси.

Из табл. 1 видно, что скорость термического распада увеличивается в ряду: перекись п, п'-динитробензоила, перекись бензоила, перекись п, п'-диметоксибензоила. Отсюда следует, что введение отрицательного заместителя (NO_2) в молекулу перекиси бензоила несколько уменьшает ее склонность к термическому распаду, введение же положительного замести-

теля (OCH_3) приводит к значительному увеличению скорости распада. Этот результат согласуется с данными работы [6].

Распад в нитробензоле перекисей с полярными заместителями протекает приблизительно в 1,5 раза скорее, чем в бензоле, тогда как перекись бензоила распадается с одинаковой скоростью в обоих указанных растворителях. Введение полярных заместителей сильно сказывается и на стехиометрии распада перекиси. Так выход кислоты при распаде перекиси п, п′-динитробензоила в бензоле значительно больше, чем для незамещенной перекиси. Распад перекисей бензоила и диметоксибензоила в нитробензоле приводит к значительному увеличению выхода кислоты по сравнению с распадом в бензоле.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе [6] было высказано предположение, что влияние полярных заместителей на распад перекиси бензоила связано с влиянием, которое они оказывают на эффективный заряд атомов кислорода связи О—О. В перекиси бензоила атомы кислорода имеют некоторый эффективный отрицательный заряд

$$(+\delta)C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{-\delta}{O}-\overset{-\delta}{O}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5(+\delta)$$

который является фактором, благоприятствующим распаду, так как ослабляет связь между атомами кислорода. Введение отрицательных заместителей в пара-положения уменьшает отрицательный заряд и поэтому уменьшает скорость распада. Обратное действие оказывает положительный заместитель. Эти выводы согласуются с опытными данными.

Можно попытаться применить эту идею и к объяснению стехиометрии распада перекиси бензоила. Выход кислоты (БК) и двуокиси углерода определяется конкуренцией двух реакций

$$R-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\dot{O} \rightarrow R-C_6H_4\cdot + CO_2$$

$$R-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\dot{O} + C_6H_6 \rightarrow R-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + C_6H_5\cdot$$

радикале

$$R-C_6H_4(+\delta)-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\dot{O}^{-\delta}$$

атом кислорода имеет некоторый избыточный отрицательный заряд благодаря полярности связи С—О. Заряд на атоме кислорода снижает его радикальную реакционноспособность, так как до некоторой степени уподобляет его иону.

Если R — отрицательный заместитель (NO_2), то заряд на атоме кислорода меньше, чем в случае, если R — атом водорода или положительный заместитель (OCH_3). Таким образом можно думать, что отрицательный за-

меститель в бензольном кольце должен увеличивать реакционную способность бензоатного радикала. Обратное действие оказывает положительный заместитель. Реакция декарбоксилирования, очевидно, также должна облегчаться отрицательным заместителем, так как уменьшение заряда на атоме кислорода должно способствовать выделению нейтральной молекулы CO_2. Повидимому, влияние заместителя на первую реакцию сильнее, поэтому при распаде динитроперекиси в бензоле выход нитробензойной кислоты значительно больше, чем для аналогичных реакций с участием незамещенной перекиси или замещенной положительным заместителем.

Интересно, что при распаде изученных перекисей в нитробензоле выходы кислоты во всех случаях велики и приблизительно одинаковы для всех перекисей. Это прежде всего указывает на высокую гомолитическую подвижность атомов водорода в нитробензоле. Этот вывод нам не представляется тривиальным. Естественно думать, что введение отрицательного заместителя (NO_2, Hal и т. д.) в бензольное кольцо должно приводить к увеличению протонной подвижности атомов водорода в кольце, что и было обнаружено в работах по обмену водорода на дейтерий [7]. Однако увеличение гомолитической подвижности атомов водорода в кольце при введении отрицательного заместителя отнюдь не является очевидным. Было бы интересно выяснить, имеет ли этот результат общее значение, или связан с наличием отрицательного заряда у атома кислорода бензоатного радикала.

В связи с этим заметим, что полярность радикалов может иметь двоякое влияние на скорость радикальной реакции. На больших расстояниях, вплоть до суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, противоположная полярность реагирующих компонентов должна благоприятствовать радикальной реакции, увеличивая число «столкновений». На расстояниях, близких к сумме ковалентных радиусов, полярность реагирующих компонентов, повидимому, может как благоприятствовать, так и затруднять протекание радикальной реакции. Последнее, например, должно иметь место, когда вновь образующаяся связь неполярна, как, например, при реакциях роста цепи виниловой полимеризации.

Авторы выражают свою благодарность проф. С. С. Медведеву за неизменный интерес к настоящей работе.

ВЫВОДЫ

На примере распада перекиси бензоила и ее динитро- и диметоксипроизводных в бензоле и нитробензоле показано значение полярности молекул и свободных радикалов для течения радикальных реакций. Показано, что водород в нитробензоле значительно легче реагирует с бензоатным радикалом, чем водород бензола. Дано объяснение полученным результатам, основанное на рассмотрении влияния, которое оказывают заместители на величину и знак заряда реагирующих атомов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
3.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. С. Багдасарьян и Р. И. Милютинская, Журн. физ. химии, 27, 420, 1953.
2. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, **27**, 542, 1953.
3. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, **23**, 1375, 1949.
4. Х. С. Багдасарьян, Диссертация, Физико-химический ин-т им. Л. Я. Карпова, Москва, 1950.
5. Н. Н. Тихомирова и В. В. Воеводский, ДАН, **79**, 993, 1951.
6. G. Swain, W. Stockmayer, J. Clarke, Journ. Amer. Chem. Soc., 7[illegible] 5427, 1950.
7. А. И. Шатенштейн, Успехи химии, **21**, 914, 1952.

ВЛИЯНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТОЧКИ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНА $S_2O_8^{--}$ НА КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Т. В. Калиш и А. Н. Фрумкин

Как было показано в более ранних работах, при электровосстановлеии анионов при возрастании катодной поляризации в ряде случаев наблюдается уменьшение скорости катодного процесса вблизи точки нулевого аряда. Вопрос о положении точки начала спада поляризационной криой по отношению к точке нулевого заряда был подробнее разобран уточнен нами в предшествующем сообщении [1]. Зависимость положения очки спада поляризационной кривой от положения нулевой точки была бнаружена на опыте в случае восстановления $S_2O_8^{--}$ на свинцовом и кадиевом вращающихся катодах [2]. Представлялось интересным провеить существование той же зависимости для случая восстановления $S_2O_8^{--}$ а различных капельных электродах. С этой целью в первую очередь ыло использовано поведение амальгамы таллия, поскольку введение таллия в ртуть вызывает значительный сдвиг точки нулевого заряда [3]. Измеения проводились с 40% амальгамой таллия в растворе 0,01 N Na_2SO_4 + 10^{-4} M $K_2S_2O_8$ (рис. 1).

Приготовление амальгамы таллия из спектрально чистого металлического таллия измерения поляризационных кривых амальгамного электрода производились по етодике, описанной в работе Н. А. Багоцкой [4]. Потенциал капли измерялся компенционным способом при помощи сифона, конец которого был подведен к самой поверхости капли. Капельный электрод поляризовался при помощи выносного электрода, иейка которого была отделена от измерительной ячейки краном. Для того чтобы предвратить окисление амальгамы и накопление ионов таллия в растворе, вытекание ее капилляра в измерительную ячейку допускалось после тщательного удаления слорода воздуха из последней. Раствор электролита насыщался водородом в вспомоательной ячейке, откуда затем передавливался в ячейку с капельным электродом. По ончании измерений амальгама, скопившаяся на дне измерительной ячейки, собираcь в резервуар, через который длительное время пропускался водород. Период впания в наших опытах колебался от 6,5 до 3 сек. Величина $m^{2/3}t^{1/6}$ при потенциале $\varphi = -0{,}75$ V равнялась 1,8. Поправка тока на изменение этой величины не вводись.

Кривая *3* на рис. 1 выражает процесс восстановления $S_2O_8^{--}$ на катоде 40% амальгамы Tl. Кривая *3* исправлена на анодный ток растворения альгамы и ток заряжения (кривая *1*). Исправления производились афически так же, как в работе [1]. Точность измерений не позволила достоверностью определить ход кривой *3* при более положительных тенциалах и, в частности, установить, имеется ли на ней доступная мерению восходящая ветвь. Поэтому исправленная кривая *3* приводится ми только начиная с площадки диффузионного тока. На поляризацинной кривой имеется ясно выраженный минимум, хотя и менее глубокий, м в случае ртутного капельного электрода в том же растворе. Точка чала спада лежит при —0,86 по н. в. э., в то время как в случае ртутго электрода в том же растворе она лежит при —0,36 (кривая *2* на рис. 3). ещение этой точки при переходе от ртути к 40% амальгаме таллия составяет таким образом около 0,5 V, в то время как по данным А. Н. Фрумкина А. В. Городецкой [3] сдвиг нулевой точки при переходе от ртути к 41,5%

амальгаме таллия в 1 $N Na_2SO_4$ составляет 0,45 V. Начало спада поляризационной кривой в этих растворах лежит как в случае ртути, так и в случае амальгамы таллия заметно отрицательнее (на 0,1—0,2 V) точки нулевого заряда.

Нулевая точка заряда ртути может быть смещена также введением в раствор поверхностно-активных веществ: так, в растворах алифатических спиртов она смещена в сторону более положительных потенциалов. В этом случае можно, однако, ожидать более сложной картины явлений при исследовании электровосстановления анионов, так как адсорбция поверхностно-активных веществ тормозит эту реакцию и независимо от влияния на положение нулевой точки. Последнее вытекает из опытов Т. А. Крюковой [5], исследовавшей влияние алифатических спиртов на восстановление $S_2O_8^{--}$ в растворах, содержащих высокую концентрацию электролита, т. е. в условиях, когда уже не наблюдается снижение силы тока при переходе к отрицательным зарядам поверхности. В настоящей работ было изучено действие нормального октилового спирта на восстановление $S_2O_8^{--}$ на капельном ртутном электроде в 0,01 $N Na_2SO_4$. Такой выбор состава раствора позволяет наблюдать как эффекты

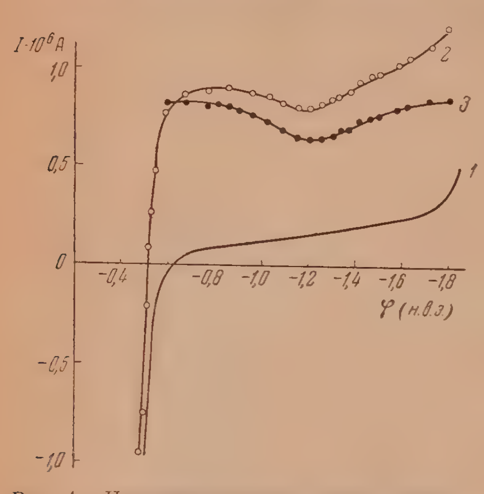


Рис. 1. Поляризационные кривые на капельном электроде из 40% амальгамы таллия: *1* — в растворе 10^{-2} N Na_2SO_4, *2* — в растворе 10^{-2} N Na_2SO_4 + 10^{-4} M $K_2S_2O_8$; *3* — в растворе 10^{-2} N Na_2SO_4 + 10^{-4} M $K_2S_2O_8$, исправленная на ток заряжения и анодный ток растворения амальгамы

непосредственно связанные с адсорбцией органического вещества, так и последствия вызванных этой адсорбцией изменений строения двойного слоя. Измерения производились в приборе, применявшемся нами ранее при изучении влияния поверхностно-активных анионов на кинетику восстановления $S_2O_8^{--}$ [1]. Поскольку н-октиловый спирт в водном растворе в присутствии кислорода с течением времени заметно окисляется, растворы нужной концентрации спирта приготовлялись непосредственно перед измерением поляризационной кривой: к известному объему раствора 10^{-4} M $K_2S_2O_8$ + 10^{-2} N Na_2SO_4, предварительно насыщенному водородом в измерительной ячейке, добавлялось несколько капель спирта из микропипетки с оттянутыми концами. О количестве введенного спирта мы судили по разности веса пипетки до и после введения спирта в раствор. После введения спир раствор перемешивался водородом. Измерения поляризационной криво мы начинали, когда на поверхности раствора уже не было заметно капел спирта. Результаты этих измерений приведены на рис. 2 (кривые испр влены на ток заряжения в растворе 0,01 N Na_2SO_4 с добавкой спирта соответствующей концентрации). Для истолкования полученных данн целесообразно сопоставить их с измерениями дифференциальной емкос в растворах октилового спирта, так как последние позволяют опред лить границы области потенциалов, в которой на поверхности разде ртуть/электролит существует адсорбированный слой алифатическо спирта. Как известно, этим границам на кривой дифференциальной ем сти соответствуют два резких максимума [6]. К сожалению, имеющие данные В. И. Мелик-Гайказяна [7] по дифференциальным емкостям р творов октилового спирта относятся к растворам, содержавшим в ка стве фона не 0,01 N Na_2SO_4, а N KCl. На рис. 3 сопоставлены поляри

ционная кривая восстановления 10^{-4} M $K_2S_2O_8$ на фоне 10^{-2} N Na_2SO_4 + + 6,5 10^{-4} M $C_8H_{17}OH$ с кривой дифференциальной емкости раствора N KCl + $5 \cdot 10^{-4} M$ $C_8H_{17}OH$, заимствованной из работы В. И. Мелик-Гайказяна. Для того чтобы можно было определить область потенциалов, в которой октиловый спирт влияет на скорость электрохимического процесса, на том же рисунке приведена часть поляризационной кривой 10^{-4} M $K_2S_2O_8$ + 10^{-2} N Na_2SO_4 в отсутствие октилового спирта. Как

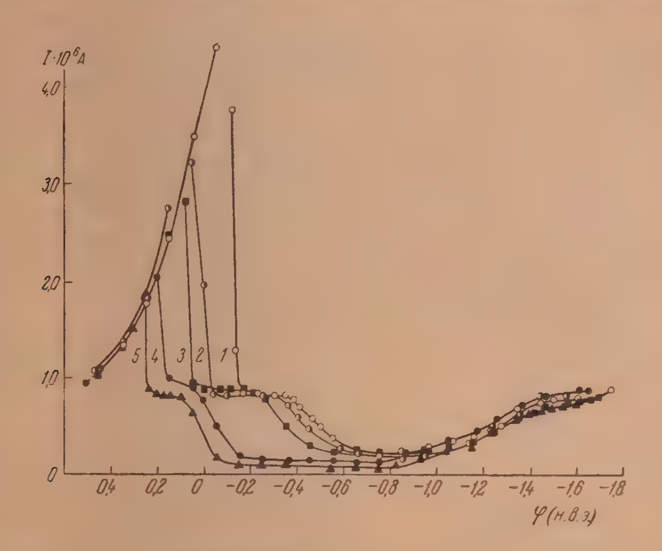


Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления 10^{-4} M $K_2S_2O_8$ на ртутном капельном электроде на фоне 10^{-2} N Na_2SO_4 в присутствие н-октилового спирта различной концентрации: *1* — 10^{-2} N Na_2SO_4; *2* — 10^{-2} N Na_2SO_4 + + $5 \cdot 10^{-5}$ M $C_8H_{17}OH$; *3* — $10^{-2} N$ Na_2SO_4 + 10^{-4} M $C_8H_{17}OH$; *4* — 10^{-2} N Na_2SO_4 + $6,5 \cdot 10^{-4}$ M $C_8H_{17}OH$; *5* — 10^{-2} N Na_2SO_4 + $1,25 \cdot 10^{-3}$ M $C_8H_{17}OH$

идно из кривой дифференциальной емкости, монослой октилового спирта оявляется на поверхности ртути при возрастании катодной поляризации, огда величина φ делается равной 0,02 V (первый «пик» на кривой емкоти). Почти точно при том же потенциале, а именно при φ = 0,03 V наюдается начало спада поляризационной кривой в присутствии $C_8H_{17}OH$*. ри φ = —0,84 V, судя по кривой дифференциальной емкости, происхоит десорбция спирта (второй «пик» на кривой емкости). В соответствии этим, примерно при φ = —0,85 V, исчезает снижение силы тока в расворе, содержащем октиловый спирт, по сравнению с раствором, не содерващим такового. Таким образом в случае указанного значения концентраи октилового спирта границы области торможения реакции практически овпадают с границами области существования адсорбированного моно-

* Присутствие октилового спирта приводит к частичному подавлению полярограческого максимума первого рода, сильно искажающего поляризационную кривую сстановления $S_2O_8^{--}$ в 0,01N Na_2SO_4. Подавляющее тангенциальные движения йствие спирта проявляется при потенциале на 0,15 V более положительном, чем тот, и котором возникает монослой адсорбированного вещества. В случае сильно адбирующихся веществ, как это следует из теории торможения тангенциальных двиний для подавления полярографического максимума достаточно весьма малых верхностных концентраций адсорбированных молекул, которые почти не влияют величину дифференциальной емкости.

слоя*. Было бы неправильно, однако, сделать отсюда вывод, что в этом случае весь эффект торможения определяется наличием адсорбированного монослоя органического вещества, заполняющего поверхность, и что знак заряда поверхности электрода не оказывает влияния на кинетику процесса. Действительно, как это видно из кривой дифференциальной емкости на рис. 3, при потенциалах несколько более отрицательных, чем потенциал возникновения адсорбированного слоя (около —0,08 V), величина адсорбции достигает своего предельного значения, и при переходе к значениям более отрицательным, чем φ = —0,3 V, начинает несколько убывать, что приводит к некоторому возрастанию емкости. Однако скорость процесса восстановления при возрастании катодной поляризации в интервале от 0 (появление адсорбированного слоя) до —0,2V существенно уменьшается, оставаясь затем практически постоянной до φ = —0,75 V. Указанное падение скорости может быть объяснено лишь замедляющим реакцию действием отрицательных зарядов поверхности. Таким образом замедляющее действие отрицательных зарядов поверхности в присутствие спирта накладывается на непосредственное влияние адсорбции молекул, причем, как это видно из положения кривых на рис. 2, действие отрицательных зарядов проявляется и при таких потенциалах, при которых в отсутствие спирта поверхность ртути несла бы еще положительный заряд. Последнее обстоятельство объясняется тем, что адсорбция спирта приводит к сдвигу нулевой точки в положительную сторону.

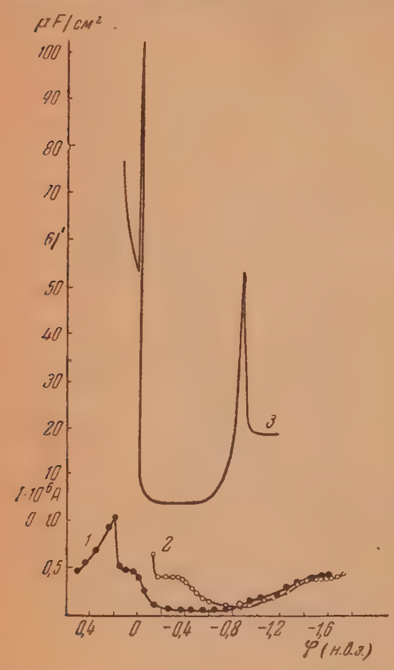


Рис. 3. Поляризационные кривые восстановления 10^{-4} M $K_2S_2O_8$ на ртутном капельном электроде на фоне 10^{-2} N Na_2SO_4; кривая *1* — в присутствие $6{,}5\cdot10^{-5}$ M $C_8H_{17}OH$; кривая *2* — в отсутствие спирта. Кривая *3* — зависимость дифференциальной емкости ртутного электрода от потенциала в растворе 1 N KCl + $5\cdot10^{-5}$ M $C_8H_{17}OH$

Возможно, что в интервале потенциалов, в котором при относительно высоких концентрациях октилового спирта скорость процесса восстановления $S_2O_8^{--}$ практически не зависит от потенциала, она определяется уже не скоростью самой реакции, а скоростью проникновения ионов $S_2O_8^{--}$ в адсорбированный слой молекул спирта.

ВЫВОДЫ

Показано, что начало спада поляризационной кривой при проведении электровосстановления $S_2O_8^{--}$ на капельном электроде из 40% амальгамы таллия сдвигается на 0,5 V в сторону более отрицательных потенциалов по сравнению с ртутным электродом, что находится в соответствии с положением точки нулевого заряда амальгамы таллия. Показано, что в растворах, содержащих н-октиловый спирт, торможение реакции восстановления

* Это же имеет место и при более высоких концентрациях октилового спирта. При меньших концентрациях последнего адсорбция спирта сама по себе не приводит его к достаточному снижению силы тока, и видимый спад поляризационной кривой получается только в результате наложения действия адсорбции и отрицательных зарядов поверхности.

$S_2O_8^{--}$ на ртутном электроде определяется, в первую очередь, процессом адсорбции молекул спирта, на действие которого накладывается влияние отрицательных зарядов поверхности.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
8.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Калиш и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 28, 473, 1954.
2. Н. В. Николаева, Н. С. Шапиро и А. Н. Фрумкин, ДАН, 86, 581, 1952.
3. А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая, Z. phys. Chem., 136, 451, 1928.
4. И. А. Багоцкая, Журн. физ. химии, 27, 362, 1953.
5. Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 24, 437, 1950.
6. М. А. Проскурнин, А. Н. Фрумкин, Trans. Farad. Soc., 31, 110, 1935.
7. В. И. Мелик-Гайказян, Журн. физ. химии, 26, 560, 1952.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

А. Н. Жданова

Целью настоящей работы являлось исследование изменений, происходящих на поверхности кристаллов сульфидов при соприкосновении их с водой, содержащей растворенные газы. Знание существа этих процессов имеет значение не только с чисто теоретической стороны, но оно необходимо также для решения многих важных практических вопросов и, в первую очередь, для управления процессами флотации минералов. Эффективность флотации зависит от прочности прикрепления газового пузырька к частице минерала, а прочность прикрепления определяется состоянием поверхности сульфида.

Несмотря на большое число работ, проведенных в этом направлении, до сих пор не имеется единого мнения о процессах, происходящих на поверхности сульфидных минералов.

Д. А. Шведов [1] предполагает, что при действии кислорода на поверхности сульфидных минералов образуются промежуточные продукты окисления — сульфидо-сульфаты тяжелых металлов. И. Н. Плаксин с сотрудниками [2, 3] приходит к следующим выводам: «Только при действии кислорода наблюдается гидрофобизация поверхности металлов и сульфидов... Свежеобнаженная поверхность сульфидов, самородных металлов и некоторых минералов в момент ее образования (при дроблении и измельчении) не гидрофобна. Сорбция кислорода, происходящая весьма быстро, может сделать поверхность минерала в той или иной степени, естественно, гидрофобной. Вслед за сорбцией начинается химическое взаимодействие кислорода с поверхностью сульфида (хемосорбция), результатом чего является окисление поверхности... Наличие водной фазы изменяет характер действия кислорода и азота на поверхности сульфидных минералов, повидимому, в результате гидратации».

Ввиду существующей неопределенности в этом вопросе, необходима дальнейшая его разработка с применением различных методов физико-химического исследования.

Для настоящего исследования нами был выбран электрохимический метод, широко примененный в работах Г. В. Акимова для изучения необратимых процессов, происходящих на поверхности металлов [4,5]. Эта методика может быть применена для исследования кристаллов сульфидов, так как последние обладают заметной электропроводностью, что дает возможность проводить измерения потенциалов сульфидных электродов [6]. Потенциалы электродов, помещенных в раствор, содержащий только посторонние ионы, являются неравновесными, и их величина определяется, главным образом, состоянием поверхности.

Данная методика применялась ранее в работе А. К. Поднек и З. И. Эммануиловой [7] для изучения состояния поверхности галенита PbS. Авторы обнаружили, что пропускание кислорода (воздуха) и водорода вызывает увеличение потенциала галенита на несколько сотых вольта. Величина изменений потенциала и их направление не согласуются с выводом авторов об окислении поверхности галенита молекулярным кислородом и восстановлении при действии водорода, ибо в этом случае должны были бы наблюдаться бо́льшие изменения потенциалов и в противоположных направлениях.

Для изучения изменений, происходящих на поверхности минералов, нами измерялись потенциалы электродов, приготовленных из природных сульфидов, помещенных в 0,1 N раствор KCl. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный полуэлемент.

Электродвижущая сила измерялась потенциометром ППТВ-1, дающим возможность производить отсчеты с точностью до 10^{-5} V. В качестве нулевого прибора употреблялся зеркальный гальванометр. Сульфидные электроды вырезались из образцов природных минералов в форме четырехгранных столбиков. Один конец столбика гальванически покрывался слоем меди, и к нему припаивался провод, идущий к электроизмерительной установке. Электрод закреплялся при помощи пицеина в стеклянной трубке, которая отделяла от жидкости омедненную часть и провод, идущий к электроизмерительной схеме.

Применяемые для исследования кислород и водород получались электролизом воды и пропускались соответственно через растворы $KMnO_4$ (для очистки от озона) и $Pb(NO_3)_2 + HNO_3$ для очистки от H_2S. Азот, получаемый из баллона, очищался от кислорода щелочным раствором пирогаллола. Газ пропускался со скоростью 1—2 пузырька в секунду так, чтобы его ток омывал поверхность сульфида.

Происходящие при пропускании газов изменения э. д. с. электрода, изготовленного из халькозина Cu_2S, представлены на графике э. д. с.—время (рис. 1, кривая *I*). Совершенно аналогичные явления наблюдаются для галенита PbS и халькопирита $CuFeS_2$.

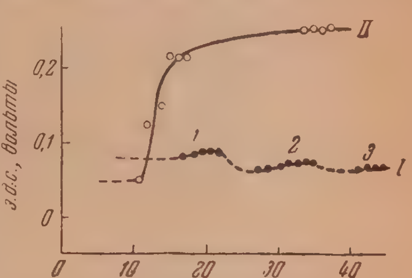


Рис. 1. Изменение потенциала сульфидного электрода (халькозин, Cu_2S). *I* — при действии газов и *II* — при действии перекиси водорода. Пунктирная линия — э. д. с. в отсутствие газов и окислителей. *1* — пропускание кислорода, *2* — пропускание водорода, *3* — пропускание азота

Из графика видно, что при действии таких различных газов, как кислород, водород и азот, наблюдаются изменения потенциала в одну и ту же сторону — в сторону положительных значений. Эти изменения малы по величине — порядка нескольких сотых вольта. Одинаковое направление изменений э. д. с. при действии различных газов и их малая величина свидетельствуют о том, что указанные газы не взаимодействуют химически с поверхностью сульфида, предварительно подвергшейся в течение продолжительного времени воздействию воды. Изменения потенциалов, поэтому, следует приписать молекулярной адсорбции и влиянию движения жидкости, вызываемого пропусканием газа. Последний эффект неоднократно наблюдался Г. В. Акимовым [8] для необратимых электродов, изготовленных из металлов. Как было установлено, наибольшее влияние на потенциал сульфидных электродов оказывает кислород, водород оказывает меньшее влияние, и меньше всего изменяется потенциал в присутствие азоти.

Для того чтобы окончательно доказать, что при пропускании газообразного кислорода не происходит окисления поверхности сульфида, находящегося длительное время в воде, нужно было сравнить действие кислорода с действием веществ, в окисляющей способности которых не могло быть сомнения. В качестве такого окислителя была выбрана перекись водорода, которая удобна тем, что при ее разложении образуется только вода и кислород. Для опытов применялся 4% раствор H_2O_2.

Изменения э. д. с. в присутствии перекиси водорода для халькозина представлены на графике (рис. 1, кривая *II*). В данном случае происходит изменение потенциала на величину около 0,2 V, что более чем в десять раз превосходит эффект действия газов. Аналогичная картина наблюдается для галенита и халькопирита. Изменения потенциала являются положительными, это также говорит об окислении поверхности [8].

Дальнейшей задачей работы было изучение изменений, происходящих при действии воды на свежую поверхность сульфида, создаваемого полировкой. Принцип измерений оставался тем же, только сульфидный электрод помещался в специальном приборе, где производилась полировка сульфида под водой. Прибор представлял сосуд из органического стекла, в котором вращался корундовый диск. При помощи соответствующего

приспособления диск мог прижиматься к поверхности электрода, при этом происходила полировка, продолжавшаяся 1—2 мин. Затем диск отводился от электрода, и производились измерения э. д. с. Опыты* проводились как в присутствии газов (кислород и водород), так и в отсутствие газов.

Типичный результат одного из таких опытов представлен на рис. 2. В отсутствие полировки потенциал исследуемого электрода — халькопирита — имеет постоянное значение ~0,13 V. Полировка вызывает резкое падение потенциала. После полировки потенциал возрастает сначала

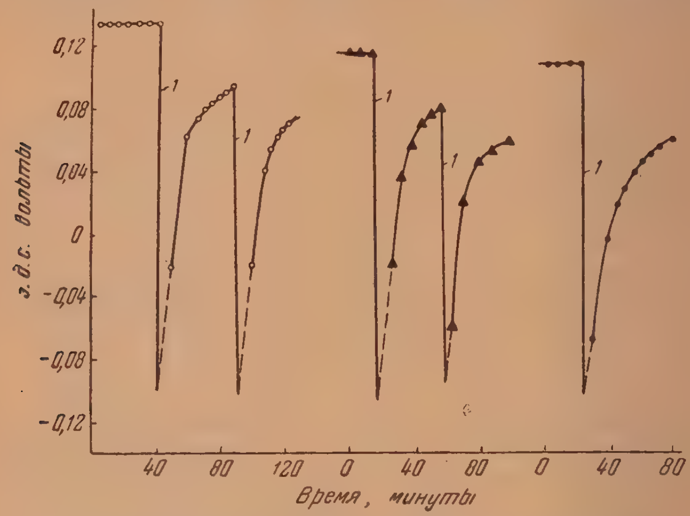


Рис. 2. Изменение потенциала сульфидного электрода (халькопирит $CuFeS_2$) при полировке, *1* — полировка, ● — водород, ○ — кислород, ▲ — в отсутствие газов

быстро, а затем медленно, стремясь к своему прежнему значению. Таким образом, потенциал чистой поверхности сульфида, создаваемой полировкой, сильно отличается от потенциала поверхности сульфида, находящегося длительное время в соприкосновении с водой. Поэтому можно утверждать, что действие воды вызывает глубокие химические изменения на поверхности сульфида. Изменение потенциала следует приписать, в первую очередь, действию воды, а не растворенных в ней газов, так как в проведенных нами опытах наблюдается только небольшое различие в изменении потенциала после полировки в присутствии различных газов, при этом в присутствии кислорода э. д. с. возрастает немного быстрее (рис. 2). Для того чтобы установить, что наблюдаемые изменения э. д. с. не связаны с загрязнением поверхности сульфида при полировке корундовыми кругами, производилась также полировка сукном и стеклянной тканью, приведшая к тем же результатам. При полировке халькозина наблюдались аналогичные явления.

Потенциал свежеотполированной поверхности халькопирита может быть найден экстраполяцией кривой э. д. с.— время до пересечения с ординатой, соответствующей концу полировки. Такая экстраполяция произведена на рис. 2 (пунктирная линия). Во всех трех случаях экстраполяция приводит к величине — 0,10—0,11 V, хорошая воспроизводимость этой величины дает возможность считать ее потенциалом чистой поверхности сульфида. Таким образом потенциал чистой поверхности халькопирита отличается на величину 0,21—0,23 V от потенциала поверхности сульфида, находящегося долгое время в водной среде.

В заключение следует обсудить механизм действия воды. Наиболее

* Опыты были проведены в Институте горного дела АН СССР.

простым является предположение, что в данном случае имеет место обычный поверхностный гидролиз сульфида:

$$MeS + 2H_2O = Me(OH)_2 + H_2S.$$

Данное предположение согласуется с направлением изменения э. д. с. — положительные изменения характеризуют образование окисных пленок [8].

В результате гидролиза на поверхности халькопирита $CuFeS_2$ образуется пленка из гидратов окисей двухвалентных железа и меди; гидрат окиси двухвалентного железа может окисляться в гидрат окиси трехвалентного железа. На поверхности халькозина Cu_2S в результате гидролиза образуется гидрат закиси меди, который также может окисляться в гидрат окиси. Однако, так как присутствие кислорода в растворе слабо сказывается на кривых э. д. с.— время, то процесс окисления происходит, повидимому, значительно медленнее, чем гидролиз.

Образующийся при гидролизе H_2S может окисляться кислородом, но это окисление идет уже не на поверхности минерала, а в растворе и не оказывает влияния на потенциал.

В заключение выражаю благодарность проф. С. И. Митрофанову, по предложению которого была начата данная работа в Государственном научно-исследовательском институте цветных металлов.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано изменение потенциала сульфидных электродов, помещенных в 0,1 N раствор KCl, при действии кислорода, водорода, азота, перекиси водорода и при полировке различными полирующими средствами.

2. Установлено, что действие газов вызывает незначительные изменения потенциалов (порядка сотых долей вольта). Это свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия с растворенными газами поверхности сульфида, находящейся продолжительное время в воде.

3. Действие H_2O_2 вызывает увеличение потенциала на несколько десятых вольта, что указывает на окисление поверхности.

4. Полировка сульфидов приводит к резкому падению потенциала. Данное явление свидетельствует об отличии чистой поверхности сульфида от поверхности, находящейся в соприкосновении с водой. Потенциал чистой поверхности халькопирита $CuFeS_2$ в 0,1 N растворе KCl найден равным — 0,10—0,11 V (по отношению к насыщенному каломельному электроду).

5. Обсужден механизм действия воды на поверхность сульфидных минералов.

Научно-исследовательский институт
цветных металлов
Москва

Поступила
13.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Шведов, Горно-обогатительный журнал, № 6, 24, 1936; Научно-информационный бюллетень Механобра, № 8—9, стр. 2, 1939.
2. И. Н. Плаксин, Изв. АН СССР, ОТН, № 12, 1827, 1950; № 3, 452, 1951; ДАН, **66**, 91, 1949. Роль газов и реагентов в процессах флотации, Изд-во АН СССР, М.-Л. 1950, стр. 32.
3. И. Н. Плаксин и С. В. Бессонов, ДАН, **61**, 865, 1948; Изв. АН СССР. ОТН, № 11, 1773, 1948.
4. Г. В. Акимов и В. П. Батраков, Журн. физ. химии, **13**, 1807, 1939.
5. Г. Б. Кларк и Г. В. Акимов, Труды Второй конференции по коррозии металлов, Изд-во АН СССР, М.-Л., т. II, 1943, стр. 33.
6. Noyes a. Freed, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 476, 1920; Jellinek a. Czerwinski, Zs. phys. Chem., **102**, 438, 1922; Kimura, Sci. Rep. Tohoku Imp. Uniw. 1 Ser., **24**, 1, 77, 1936; Jellinek a. Jahn-Held, Zs. Elecktroch. ,**42**, 7, 401, 1936.
7. А. К. Поднек и З. И. Эммануилова, Вопросы теории флотации, под ред. О. С. Богданова, Металлургиздат, 1941, стр. 69.
8. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1945, стр. 62—67.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НЕКОТОРЫХ ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ. II

В. В. Серпинский, С. А. Войткевич и Н. Ю. Любошиц

Продолжая работу [1] по измерению давления насыщенного пара душистых веществ при температурах, близких к комнатной, мы избрали в качестве объектов исследования: коричный спирт, индол, α-терпинеол, β-фенилэтиловый спирт, бензилацетат. Коричный спирт был исследован в кристаллическом и жидком состоянии, индол и α-терпинеол — при температурах ниже т. пл., фенилэтиловый спирт и бензилацетат — в виде жидкостей.

Ни для одного из указанных веществ, кроме α-терпинеола, давление насыщенного пара до сих пор специально не измерялось. В литературе приводятся лишь приближенные точки кипения, измеренные при обычных перегонках в вакууме, причем нижний предел температуры для самого летучего вещества — бензилацетата — составляет 87°.

Измерения давления пара α-терпинеола, проведенные Пикеттом и Петерсоном [2] динамическим методом, охватывают температурный интервал 84—218° С. В сводных таблицах Стэлла [3] и Рехенберга [4] приводятся экстраполированные величины давлений пара фенилэтилового спирта, коричного спирта, α-терпинеола и бензилацетата в достаточно широких (для бензилацетата от 45°) температурных пределах, однако сравнение показывает сильное расхождение данных обеих таблиц, при температурах ниже 100°, особенно для бензилацетата, коричного спирта и α-терпинеола.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Давление пара измерялось эффузионным методом на приборе, описанном в сообщении I [1].

Повышение верхнего предела измеряемого давления до 0,3—0,4 мм рт. ст. потребовало уменьшения диаметра отверстия, через которое происходит истечение пара в вакуум.

Имеются указания [5], что эффузионный метод дает правильные результаты только тогда, когда диаметр отверстия приближенно равен средней длине (L) свободного пробега молекул пара на стороне большего давления. Примерный расчет L дает для фенилэтилового спирта и бензилацетата при максимальном измеренном давлении $p = 0{,}4$ мм и $t = 40°$ С величину порядка 0,04 мм.

Ввиду ряда трудностей, возникающих при сверлении малых отверстий правильной формы, нам не удалось получить отверстия диаметром меньше 0,1 мм. Поэтому к полученным результатам в области давлений выше 0,1 мм следует относиться с некоторой осторожностью.

Сверление отверстий производилось следующим образом. Платиновая фольга толщиной 0,03 мм зажималась между двумя полосками латуни (толщиной 0,1 мм) и сверлилась тонкой балалаечной струной на хорошо отцентрированном токарном станке. Полученная диафрагма припаивалась оловом к латунной крышке, соединяемой на резьбе с алюминиевым корпусом сосуда-испарителя. Резьба уплотнялась вакуумной смазкой типа «апиезон». Вес сосуда-испарителя с крышкой около 0,3 г. Методика измерений и способ расчета давления пара описаны ранее [1].

Для измерений были использованы сосуды-испарители с отверстиями площадью $A_1 = 0{,}969\cdot10^{-4}$ см^2, $A_2 = 3{,}58\cdot10^{-4}$ см^2, $A_3 = 32{,}05\cdot10^{-4}$ см^2, $A_4 = 34{,}87\cdot10^{-4}$ см^2. Коэффициенты Клаузинга составляют, соответственно, $K_1 = 0{,}715$, $K_2 = 0{,}647$, $K_3 = 0{,}92$ и $K_4 = 0{,}92$.

ОЧИСТКА ИССЛЕДУЕМЫХ ПРОДУКТОВ

Коричный спирт (парфюмерный) с т. пл. 32—33° очищался многократным фракционированным вымораживанием с последующей промывкой петролейным эфиром и перекристаллизацией из него. Получен продукт с т. пл. 34,5—34,7°*, в котором с

* Все температуры плавления определялись в капилляре. Внесена поправка на выступающий столбик термометра.

гидроксиламином были найдены лишь следы карбонильных соединений. По литературным данным т. пл. 33° [6]; т. пл. 34° [7].

Индол (парфюмерный) хорошего качества был перекристаллизован из водно-спиртового раствора и дважды — из воды. Получены блестящие бесцветные листочки с т. пл. 52,6—53,1°. По литературным данным т. пл. 51—52° [6]; т. пл. 53° [8].

α-Терпинеол был выделен из смеси изомерных терпинеолов вымораживанием и очищен многократным расплавлением — вымораживанием с отбором узких фракций. Полученный продукт имел т. пл. 35,0°. По литературным данным т. пл. 35° [7].

β-Фенилэтиловый спирт (парфюмерный) был переведен в фенилэтилсалицилат, который после перегонки в вакууме был трижды перекристаллизован из спирта. Полученные кристаллы (т. пл. 43,2—43,5° С) были омылены водно-спиртовым раствором KOH с последующей фракционированной перегонкой с водяным паром. Выделенный фенилэтиловый спирт был подвергнут двукратной вакуум ректификации на колонке, имеющей 7 теоретических тарелок, и высушен прокаленным $CuSO_4$.

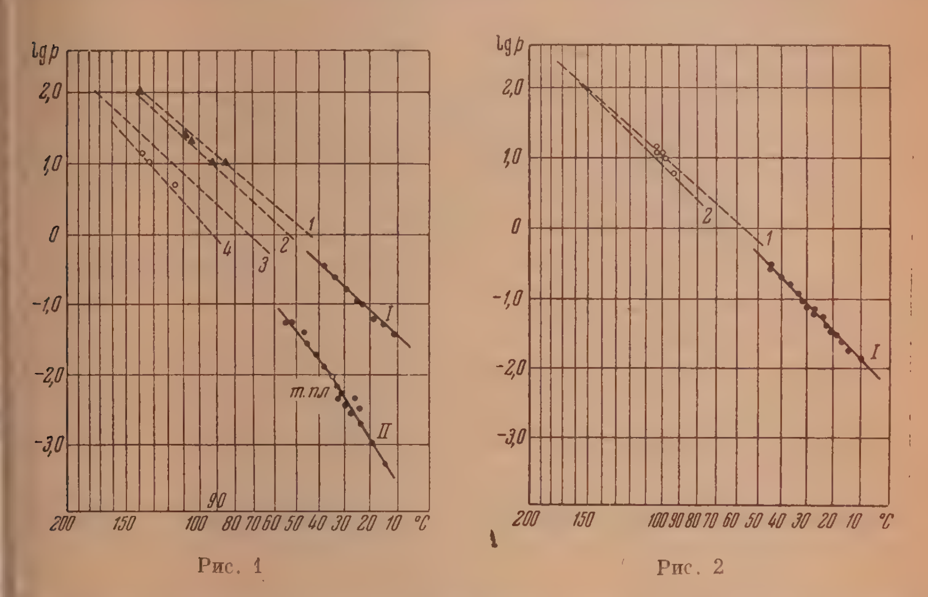


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Экспериментальные данные: *I* — для бензилацетата, *II* — для коричного спирта. Экстраполированные прямые: *1* — бензилацетат по [3]; *2* — бензилацетат по [4]; *3* — коричный спирт по [3]; *4* — коричный спирт по [4]. Литературные данные по $p_{нас}$: ▲ — бензилацетат: 147° (100), 107,5° (20), 93,8° (10) [4]; 110° (26), 92,5—93° (10) [6], 87° (10) [9]; ○ — коричный спирт 132,6° (10) [4]; 117° (5) [6], 139,4° (14) [7]

Рис. 2. Фенилэтиловый спирт. *I* — экспериментальные данные. Экстраполированные прямые: *1* — по [3], *2* — по [4]. ○ — литературные данные по $p_{нас}$: 99—100° (12); 104—105° (14) [6]; 104° (12), 93° (6) [8]; 99—99,5 (10) [9]

Полученный продукт имел $n_D^{20} = 1,5318$; $d_{20}^{20} = 1,0223$. Литературные данные: $n_D^{20} = 1,532—1,536$ [6]; $n_D^{20} = 1,531$; $d_{15}^{15} = 1,024$; $d_{25}^{25} = 1,018$ [9]; выделенный из розового масла $n_D^{20} = 1,53212$; $d_{15} = 1,021$ [8].

Бензилацетат (парфюмерный), полученный ацетилированием бензилового спирта, практически не содержащего хлоридов, очищался многократной вакуум-ректификацией на колонке с 10 теоретическими тарелками при добавлении в куб 1% борной кислоты, связывающей бензиловый спирт*.

Полученный продукт имел следующие константы: содержание сложного эфира, определенное омылением, 100%; кислотное число 0,0; $n_D^{20} = 1,5012$; $d_{20}^{20} = 1,0582$. Литературные данные: $n_D^{20} = 1,501-1,504$; $d_{18} = 1,058$ [6]; $n_D^{20} = 1,5032$; $d_4^{18} = 1,0563$ [7]; $n_D^{20} = 1,503$; $d_{15} = 1,060$; $d_{25} = 1,052$ [9].

---

* Обычная вакуум-ректификация не применима, так как бензилацетат дает с бензиловым спиртом азеотропную смесь.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученные экспериментально величины давлений насыщенного пара представлены на графиках:

1) бензилацетат — рис. 1 (*I*), от 11,8 до 38,4°;
2) коричный спирт — рис. 1 (*II*), от 15,3 до 54,9°;
3) фенилэтиловый спирт — рис. 2, от 10,3 до 44,2°;
4) α-терпинеол — рис. 3 (*I*), от 14,6 до 40,3°;
5) индол — рис. 3 (*II*), от 18,6 до 45,9°.

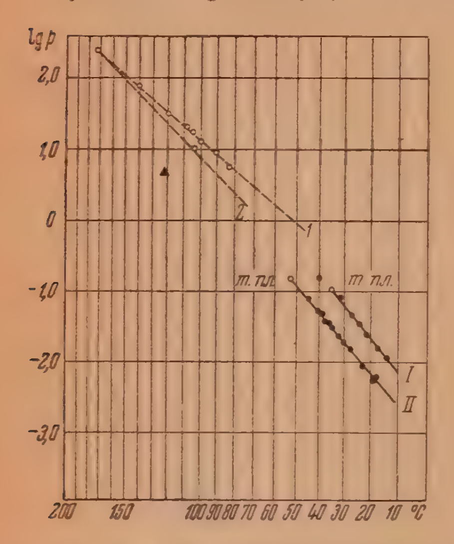


Рис. 3. Экспериментальные данные: *I* — для α-терпинеола, *II* — для индола. Экстраполированные прямые для α-терпинеола: *1* — по [3]; *2* — по [4]. Литературные данные по $p_{нас}$: ○ — α-терпинеол: 83,8° (5,9), 90,6° (8,6), 100,0° (12,6), 105,8° (18,6), 108,7° (21,2), 119,9° (29,7), 140,9° (72,6), 172,0° (207,2) [2]; ▲ — индол 123° (5) [8]

На этих же рисунках нанесены экстраполированные прямые $\lg p - 1/T$ по данным Стэлла [3] и Рехенберга [4], а также литературные экспериментальные данные по давлениям насыщенного пара указанных веществ.

Таблица

Вещество	Молек. вес	*A*	*B*	ΔQ кал/моль
Бензилацетат $C_6H_5-CH_2OCOCH_3$	150,17	3157	9,670	14 400
Коричный спирт крист. $C_6H_5-CH=CH-CH_2OH$	134,17	5723	16,569	26 200
жидк.		4171	11,558	19 100
β-Фенилэтиловый спирт $C_6H_5-CH_2-CH_2OH$	122,1	3573	10,711	16 300
α-Терпинеол $CH_3-C\langle{}^{CH-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CH-C(CH_3)_2OH$	154,24	4186	12,646	19 200
Индол (CH=CH, NH)	117,14	3916	11,204	17 900

Сопоставление полученных нами результатов с табличными данными Стэлла и Рехенберга показывает, как и в предыдущей работе [1], заметное отклонение данных Стэлла от опытных, так что, повидимому, пользоваться таблицами Стэлла в области низких температур следует с некоторой осторожностью.

Наши экспериментальные точки (рис. 1—3) укладываются в пределах ошибок опыта, на прямые линии в координатах $\lg p$—$1/T$. Это позволяет применить в указанной области температур уравнение Клапейрона—Клаузиуса, проинтегрированное при допущении постоянства скрытой теплоты испарения (сублимации). В таблице приведены вычисленные для всех изученных веществ методом наименьших квадратов константы уравнения

$$\lg p = -\frac{A}{T} + B$$

и рассчитанные величины молярной скрытой теплоты испарения (сублимации)

$$\Delta Q = 4{,}575A.$$

ВЫВОДЫ

1. Эффузионным методом на приборе, описанном ранее [1], измерены давления насыщенного пара бензилацетата, коричного спирта, фенилэтилового спирта, α-терпинеола и индола в интервале температур 10—55°.
2. Показана возможность измерения давления пара порядка 10^{-1} мм рт. ст. с точностью, достаточной для практических целей, при истечении пара через отверстие диаметром 0,1 мм.
3. Показано, что в изученных температурных пределах полученные величины $p_{\text{нас}}$ могут быть с достаточной точностью выражены уравнением Клапейрона—Клаузиуса, проинтегрированным при допущении постоянства скрытой теплоты испарения (сублимации).
4. Отмечено значительное отклонение данных Стэлла [3] для бензилацетата, коричного спирта, фенилэтилового спирта и α-терпинеола от опытных.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических и натуральных душистых веществ
Москва

Поступила
13.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Серпинский, С. А. Войткевич и Н. Ю. Любошиц, Журн. физ. химии, 27, 1032, 1953.
2. O. A. Pickett, I. M. Peterson, Ind. Eng. Chem., 21, 325, 1929.
3. Д. Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИИЛ, М., 1949.
4. C. Rechenberg, Einfache und fraktionierte Destillation, Schimmel, 1923.
5. С. Дэшман, Научные основы вакуумной техники, ИИЛ, М., 1950, стр. 78.
6. Л. Н. Петрова, О. В. Шварц, Анализ синтетических душистых веществ, Пищепромиздат, 1941.
7. P. Z. Bedoukian, Perfumery Synthetics a. Isolates. N. Y., 1951.
8. E. Gildemeister, Die ätherische Öle, Schimmel, Leipzig, 1928.
9. Ind. Eng. Chem., News Ed., 11, 114, 1933.

О НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЯХ С УЧАСТИЕМ КИСЛЫХ ШЛАКОВ

В. А. Кожеуров и Д. М. Лаптев

Полученное в предыдущем сообщении [1] выражение для свободной энергии бинарного силикатного расплава легко может быть обобщено на случай многокомпонентной системы.

Рассмотрим систему, состоящую из окислов FeO, MnO, CaO, MgO и SiO_2. Общее число ионов кислорода в одном моле расплава будет равно $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + 2x_5$, где x_1, x_2,... и т. д.— ионные доли катионов Fe, Mn, Ca, Mg и Si [2, 3], совпадающие в этой системе с молярными долями соответствующих окислов. Число валентностей кремния равно $4x_5$. Следовательно, число ионов кислорода, связанных с двумя ионами Si, будет равно $4x_5 - (x_1 + x_2 + x_4 + x_4 + 2x_5) = 3x_5 - 1$, когда $x_5 > 1/3$. Таким образом дополнительная теплота смешения (положительная), обусловленная полимеризацией, должна быть равна [1]

$$(3x_5 - 1)^2 (q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3 + q_4 x_4),$$

где q_1, q_2, q_3, q_4 — параметры, относящиеся к соответствующим бинарным системам: q_1 относится к системе FeO — SiO_2, q_4 — к системе MgO — SiO_2.

Прибавляя это выражение к найденному ранее уравнению для свободной энергии основных расплавов, получим

$$F = \sum_{i=1}^{5} x_i F_i + RT \sum_{i=1}^{5} x_i \ln x_i +$$

$$+ \sum_{i=1}^{4} \sum_{j=i+1}^{5} x_i x_j Q_{ij} + (3x_5 + 1)^2 \sum_{i=1}^{4} x_i q_i, \qquad (1)$$

где F_i — свободные энергии чистых жидких окислов, а Q_{ij} — энергии смешения в соответствующих бинарных системах. Как было показано ранее, для многих расчетов можно считать, что в рассматриваемой пятикомпонентной системе Q_{ij} отличны от нуля только для пар CaO—SiO_2 и MgO—SiO_2, причем $Q_{35} = Q_{45} = -27000$ кал. При рассмотрении равновесий с участием марганца необходимо, однако, учитывать, что в действительности энергия смешения для системы MnO — SiO_2 $Q_{25} = -10\,000$ кал.

Из уравнения (1) можно получить выражения для химических потенциалов и активностей компонентов в кислых силикатных расплавах, и таким образом, применить уравнение (1) к расчету ряда металлургических равновесий с участием кислых шлаков.

РАСТВОРИМОСТЬ КРЕМНЕЗЕМА В КИСЛЫХ ШЛАКАХ

В работе Феттерса и Чипмана [4] приведены составы шлаков, находящихся в равновесии с жидким железом, для плавки, проведенной в тигле из кремнезема. Эти шлаки можно считать насыщенными, твердым кремнеземом. Шлаки не содержали MnO и MgO, следовательно, для них

$x_2 = x_4 = 0$. Учитывая это, а также приняв во внимание сказанное выше относительно энергий смешения, получим из (1)

$$F = x_1F_1 + x_3F_3 + x_5F_5 + RT(x_1 \ln x_1 + x_3 \ln x_3 + x_5 \ln x_5) + \\ + x_3x_5Q_{35} + (3x_5 - 1)^2 (q_1x_1 + q_3x_3). \qquad (2)$$

Умножив F на $(n_1 + n_3 + n_5)$ — общее число молей катионов в расплаве — и продифференцировав произведение по n_5, получим для химического потенциала кремнезема

$$\mu_5 = F_5 + RT \ln x_5 + (x_1 + x_3) x_3Q_{35} + 6(x_1 + x_3)(3x_5 - 1)(q_1x_1 + q_3x_3). \quad (3)$$

В шлаке, насыщенном твердым кремнеземом, μ_5 должен быть равен постоянной величине — молярной свободной энергии твердого кремнезема. Уравнение (3) позволяет найти растворимость кремнезема (x_5) в зависимости от отношения концентраций извести и закиси железа ($\xi = x_3/x_1$). Учитывая, что для рассматриваемых шлаков $x_1 + x_3 + x_5 = 1$, получим

$$x_1 = \frac{1 - x_5}{1 + \xi}, \quad x_3 = \frac{(1 - x_5)\,\xi}{1 + \xi}. \qquad (4)$$

После подстановки (4) в (3) будем иметь

$$\frac{\mu_5 - F_5}{4{,}575T} = \lg x_5 + (1 - x_5)^2 \frac{\xi}{1 + \xi} \frac{Q_{35}}{4{,}575T} + \\ + 6(1 - x_5)^2 (3x_5 - 1)\left(\frac{q_1}{4{,}575T}\frac{1}{1 + \xi} + \frac{q_3}{4{,}575T}\frac{\xi}{1 + \xi}\right). \qquad (5)$$

Далее $\mu_5 - F_5 = -\Delta F_{пл}$, где $\Delta F_{пл}$ — изменение свободной энергии при плавлении кремнезема. Последнее может быть выражено через теплоту плавления ($\Delta H_{пл} \approx \Delta E_{пл}$), если пренебречь зависимостью теплоты и энтропии плавления от температуры

$$\Delta F_{пл} = \Delta H_{пл}\left(1 - \frac{T}{T_{пл}}\right). \qquad (6)$$

Для теплоты плавления кремнезема в литературе встречаются очень противоречивые данные, причем в большинстве случаев приводятся, повидимому, сильно заниженные цифры. Наиболее близкой к действительности, по нашему мнению, является величина, приведенная у А. И. Августиника [5], $\Delta H_{пл} = 6800$ кал. Приняв это значение $\Delta H_{пл}$ и $T_{пл} = 1986°$ К, найдем при $T = 1873°$ К

$$\Delta F_{пл} = 387{,}6 \text{ кал.}$$

Данные работы [4], за исключением первых двух проб шлака, относящихся к температурам 1720° и 1685° С, приходятся на температурный интервал 1575—1627° С. Первые две пробы нами совсем не рассматривались, а для остальных одиннадцати было принято, что все они относятся к температуре 1600° С. При этой температуре уравнение (5) дает

$$\lg x_5 - 3{,}15(1 - x_5)^2 \frac{\xi}{1 + \xi} + (1 - x_5)^2 (3x_5 - 1)\frac{1{,}61 + 4{,}41\,\xi}{1 + \xi} = \\ = -0{,}045. \qquad (7)$$

При различных численных значениях ξ подбором отыскивалось значение x_5, удовлетворяющее уравнению (7). Эти значения x_5 и представляют собой растворимость кремнезема в шлаке при заданном отношении концентраций CaO и FeO. Они представлены в табл. 1 и по ним на рис. 1 вычерчена плавная кривая. Отмеченные на рис. 1 крестиками точки представляют собой опытные данные Феттерса и Чипмана [4] (см. табл. 3 на-

стоящей статьи). Как видно из рисунка, растворимость кремнезема сначала несколько повышается с увеличением содержания окиси кальция, а затем остается практически постоянной. Опытные точки располагаются достаточно близко к полученной расчетом кривой. Небольшие систематические отклонения от кривой могут быть обусловлены или тем, что в опытах не достигалось полное насыщение шлака кремнеземом, или некоторой неточностью наших формул и численных значений величин, использованных в расчете. Однако, в общем, согласие между расчетом и опытом следует считать достаточно удовлетворительным.

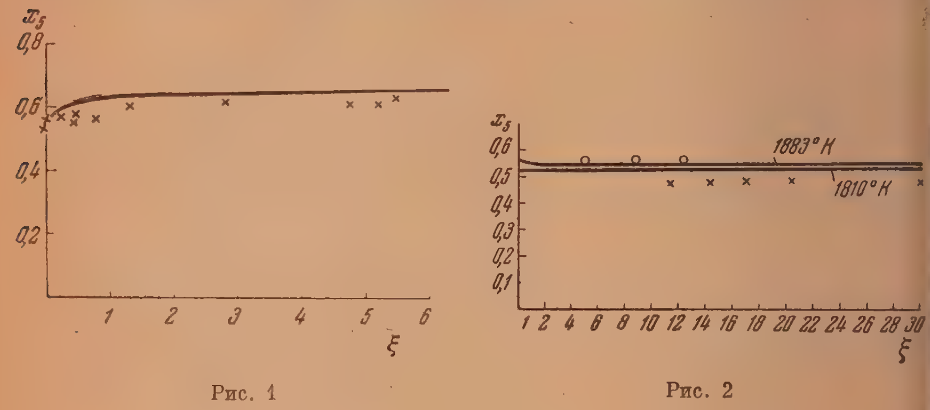


Рис. 1 Рис. 2

Таблица 1

Растворимость кремнезема (x_5) в шлаке из FeO, CaO и SiO_2 при $T = 1873°K$

$\xi = \frac{x_3}{x_1}$	0	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	∞
x_5	0,554	0,594	0,619	0,634	0,645	0,654	0,660

Аналогичным образом может быть рассчитана растворимость кремнезема в трехкомпонентных шлаках из FeO, MnO и SiO_2. В этом случае вместо уравнения (5) будем иметь

$$\frac{\mu^5 - F_5}{4,575\,T} = \lg x_5 + (1 - x_5)^2 \frac{\zeta}{1+\zeta} \frac{Q_{25}}{4,575\,T} +$$

$$+ 6\,(1 - x_5)^2\,(3x_5 - 1)\left(\frac{q_1}{4,575\,T}\,\frac{1}{1+\zeta} + \frac{q_2}{4,575\,T}\,\frac{\zeta}{1+\zeta}\right), \qquad (8)$$

Таблица 2

Растворимость кремнезема (x_5) в шлаке FeO, MnO и SiO_2

ζ	x_5	
	T=1810° K	T=1883° K
0,0	0,518	0,563
0,5	0,521	0,550
1,0	0,521	0,546
2,0	0,521	0,544
∞	0,522	0,540

где $\zeta = x_2/x_1$, причем x_2 — ионная доля Mn (молярная доля MnO). По нашим прежним определениям $Q_{25} = -10000$ кал [3], а $q_2 = 5200$ кал [1]. Как и ранее, $\mu_5 - F_5$ представляет собой уменьшение свободной энергии при плавлении SiO_2 и может быть вычислено по уравнению (6). Найденные из уравнения (8) значения x_5 при двух температурах представлены в табл. 2 и на рис. 2 в зависимости от величины ζ. Выбранные температуры 1810 и 1883° К являются средними температурами для двух лабораторных плавок в кислом тигле, проведенных А. Д. Крамаровым и С. Я. Резниковой. Содержание кремнезема в различных пробах шлака первой плавки отмечено на рис. 2 крестиками, а в пробах второй плавки—кружками. Как видно из рис. 2, совпадение результатов расчета с опытом достаточно удовлетворительно.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА МЕЖДУ ЖИДКИМ ЖЕЛЕЗОМ И КИСЛЫМИ ШЛАКАМИ

Аналогично тому, как в предыдущем параграфе был найден химический потенциал кремнезема, можно найти и химический потенциал FeO. Для шлаков, состоящих из FeO, CaO и SiO_2, из уравнения (1) получим

$$\mu_1 = F_1 + RT\ln x_1 - x_3x_5Q_{35} + q_1(3x_5-1)^2 - 6x_5(3x_5-1)(q_1x_1+q_3x_3). \quad (9)$$

Для шлаков, состоящих из FeO, MnO и SiO_2, будем иметь

$$\mu_1 = F_1 + RT\ln x_1 - x_2x_5Q_{25} + q_1(3x_5-1)^2 - 6x_5(3x_5-1)(q_1x_1+q_2x_2). \quad (10)$$

Термодинамически коэффициент активности определяется уравнением

$$\mu_1 = F_1 + RT\ln x_1 + RT\ln f_1. \quad (11)$$

Сравнивая уравнение (11) с (9) или (10), можно получить выражение для коэффициента активности FeO в шкале. Так как $Q_{25} = -10\,000$ кал $Q_{35} = -27000$ кал, $q_1 = 2300$ кал, $q_2 = 5200$ кал и $q_3 = 6300$ кал, то

$$\lg f_1 = \frac{5902}{T}x_2x_5 + \frac{503}{T}(3x_5-1)^2 - 6x_5(3x_5-1)\left(\frac{503}{T}x_1 + \frac{1377}{T}x_3\right) \quad (12)$$

для шлаков, состоящих из FeO, CaO и SiO_2, и

$$\lg f_1 = \frac{2186}{T}x_3x_5 + \frac{503}{T}(3x_5-1)^2 - 6x_5(3x_5-1)\left(\frac{503}{T}x_1 + \frac{1137}{T}x_2\right) \quad (13)$$

для шлаков, состоящих из FeO, MnO и SiO_2.

Распределение кислорода между металлом и шлаком должно удовлетворять соотношению

$$\frac{x_1 f_1}{[O]} = K_0, \quad (14)$$

где K_0 — коэффициент распределения кислорода. Одним из авторов настоящей статьи ранее было исследовано распределение кислорода между жидким железом и основными шлаками [2] по данным Чипмана и сотрудников. На рис. 3 представлены полученные в этой работе значения коэффициента распределения в координатах $\lg K_0 - \frac{1}{T}$. Прямая, проведенная на этом рисунке, отвечает уравнению

$$\lg K_0 = \frac{6000}{T} - 2{,}570. \quad (15)$$

При помощи уравнений (12)—(15) можно рассчитать равновесное содержание кислорода в металле под шлаком заданного состава при любой температуре T. Результаты такого рода расчетов приведены в табл. 3,

в которой приведены вычисленные по уравнениям (12) и (13) значения $\lg f_1$, значения K_0, вычисленные по уравнению (15), и значения [O], полученные из (14). В следующем столбце приведены опытные значения содержания кислорода в металле для плавки $E = 26$ Феттерса и Чипмана.

В статье А. Д. Крамарова и С. Я. Резниковой приведены составы шлаков только для двух плавок в качестве примера. Как раз для этих плавок не было определено содержание кислорода в металле. Однако на основании своих данных они вывели следующее эмпирическое уравнение для коэффициента распределения $L = \frac{(O)}{(FeO)}$, где (FeO) — весовой % FeO в шлаке

Таблица 3

Распределение кислорода между металлом и кислыми шлаками

Опытные данные	T °C	№ плавки	Состав шлака (ионн. доли)				$\lg f_1$	K_0	[O] Выч.	[O] Опытн.	[O] Выч. по (16
			Fe x_1	Mn x_2	Ca x_3	Si x_5					
Феттерса и Чипмана [4]	1720	E-26	0,462	—	—	0,538	$\bar{1},864$	2,96	0,114	0,145	
	1685	E-26	0,445	—	—	0,555	$\bar{1},860$	3,12	0,103	0,106	
	1625	E-26	0,443	—	—	0,557	$\bar{1},856$	3,90	0,081	0,101	
	1602	E-26	0,453	—	0,001	0,546	$\bar{1},855$	4,26	0,076	0,087	
	1618	E-26	0,344	—	0,084	0,572	$\bar{1},911$	4,01	0,070	0,096	
	1627	E-26	0,290	—	0,134	0,576	$\bar{1},942$	3,87	0,065	0,081	
	1585	E-26	0,308	—	0,136	0,556	$\bar{1},951$	4,56	0,060	0,056	
	1575	E-26	0,244	—	0,190	0,560	$\bar{1},983$	4,75	0,049	0,040	
	1608	E-26	0,171	—	0,226	0,603	$\bar{1},983$	4,17	0,039	0,029	
	1608	E.26	0,101	—	0,282	0,617	0,003	4,17	0,024	0,021	
	1588	E-26	0,068	—	0,323	0,609	0,055	4,50	0,017	0,023	
	1592	E-26	0,063	—	0,326	0,611	0,027	4,43	0,015	0,016	
	1600	E-26	0,057	—	0,312	0,631	0,007	4,29	0,014	0,017	
А. Д. Крамарова и С. Я. Резниковой	1560	I	0,042	0,485	—	0,473	$\bar{1},958$	5,05	0,0076	—	0,008
	1530	I	0,029	0,491	—	0,480	$\bar{1},938$	5,72	0,0044	—	0,005
	1520	I	0,034	0,490	—	0,476	$\bar{1},946$	5,96	0,0050	—	0,005
	1545	I	0,024	0,491	—	0,485	$\bar{1},929$	5,36	0,0038	—	0,004
	1530	I	0,017	0,509	—	0,474	$\bar{1},954$	5,72	0,0027	—	0,002
	1600	II	0,033	0,413	—	0,555	$\bar{1},832$	4,29	0,0052	—	0,007
	1640	II	0,045	0,400	—	0,555	$\bar{1},816$	3,68	0,0080	—	0,01
	1580	II	0,073	0,372	—	0,555	$\bar{1},814$	4,65	0,0102	—	0,01

$$\lg L = -\frac{6400}{T} + 0{,}756. \qquad (1$$

Вычисляя по (16) коэффициент распределения L и зная содержан FeO в шлаке, легко подсчитать содержание кислорода в металле. Вычи ленные таким образом содержания кислорода в металле приведены в п следнем столбце табл. 3.

Как показывает табл. 3, совпадение вычисленного по нашим уравн ниям содержания кислорода в металле с найденным из опыта за немноги исключениями достаточно удовлетворительно.

В табл. 3 приведены значения логарифма коэффициента активнос FeO. Как видно из этих данных, коэффициент активности закиси желе в кислых шлаках близок к единице, хотя в большинстве случаев мень единицы. На рис. 4 представлены значения коэффициентов активнос

FeO и SiO_2 в бинарной системе FeO—SiO_2 при 1600° С. В этой системе «основная» энергия смешения $Q_{12} = 0$. Поэтому уравнение (1) переходит з такое:

$$F = x_1F_1 + x_2F_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + qx_1(3x_2 - 1)^2. \quad (17)$$

Умножая F на $(n_1 + n_2)$ и дифференцируя произведение по n_1 и n_2, для химических потенциалов FeO и SiO_2 получим

$$\mu_1 = F_1 + RT \ln x_1 + q(3x_2 - 1)(3x_2 - 1 - 6x_1x_2),$$
$$\mu_2 = F_2 + RT \ln x_2 + 6qx_1^2(3x_2 - 1). \quad (18)$$

Следовательно,

$$RT \ln f_1 = q(3x_2 - 1)(3x_2 - 1 - 6x_1x_2),$$
$$RT \ln f_2 = 6qx_1^2(3x_2 - 1). \quad (19)$$

Кривые рис. 4 рассчитаны по уравнениям (19) при $q = 2300$ кал и $T = 1873°$ К. Эти уравнения справедливы при $x_2 > 1/3$. При $x_2 < 1/3$

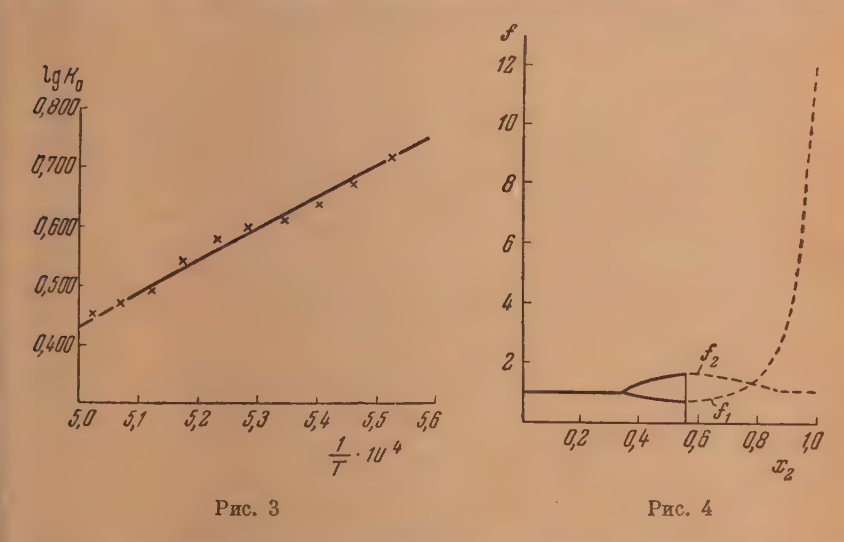


Рис. 3 Рис. 4

$f_1 = f_2 = 1$, так как $Q_{12} = 0$. Пунктирные участки кривых рис. 4 соответствуют нереализуемым при 1600° С составам расплава, так как при этой температуре и $x_2 = 0{,}554$ расплав насыщается твердым кремнеземом (см. табл. 1, $\xi = 0$).

Кривые рис. 4 находятся в качественном согласии с опубликованными недавно данными [6]. Эти данные, как и наш рис. 4, показывают, что в системе FeO—SiO_2 при достаточно большом содержании кремнезема коэффициент активности FeO меньше единицы, а коэффициент активности SiO_2 больше единицы, т. е. что для закиси железа наблюдаются отрицательные, а для кремнезема положительные отклонения от законов совершенных растворов. Однако авторы цитируемой статьи [6] дают совершенно неправильную, хотя и довольно распространенную интерпретацию этих данных: отрицательные отклонения для закиси железа они объясняют образованием силикатов железа в расплаве, забывая, что при этом для кремнезема также должны были бы наблюдаться отрицательные отклонения.

С точки зрения физической теории растворов, образованию соединений между компонентами должна отвечать отрицательная энергия смешения. Согласно развиваемым нами взглядам, отрицательная энергия смешения в ионных растворах обусловлена таким взаимным влиянием катионов на энергию взаимодействия их с общим анионом, при котором нахождение катионов разных сортов по соседству с данным анионом энергетически «выгоднее», чем нахождение на тех же местах катионов одного сорта. В системе $FeO—SiO_2$ $Q_{12} = 0$. Поэтому нельзя говорить об образовании силикатов в расплавах этой системы.

Наблюдающиеся в этой системе отклонения от законов совершенных растворов при $x_2 > 1/3$ могут быть упрощенно интерпретированы следующим образом. Отклонения эти обусловлены явлением полимеризации кремнекислородных тетраэдров. Как было отмечено в предыдущем сообщении [1], взаимодействие двухвалентного катиона, в частности, иона Fe с кислородом, связанным с двумя ионами кремния, слабее, чем с кислородом, связанным с одним ионом кремния.

Таким образом по мере увеличения степени полимеризации связи ионов Fe с расплавом ослабляются. С другой стороны, связи иона кислорода с расплавом упрочняются, поскольку он входит в состав кремнекислородных полимеров. Эти факторы должны оказывать противоположное влияние на коэффициент активности FeO. Вначале сильнее сказывается упрочнение связей кислорода, и коэффициент активности FeO понижается (часть кривой f_1 на рис. 4, соответствующая сплошной линии), затем сильнее начинает проявляться ослабление связей ионов Fe с расплавом, и коэффициент активности FeO возрастает (пунктирное продолжение кривой).

С точки зрения этих соображений, легко интерпретировать и характер изменений коэффициента активности кремнезема. Образование кремнекислородных полимеров и ослабление связей этих полимеров с ионами железа вызывает появление тенденции к обособлению кремнезема как самостоятельной фазы, что проявляется в росте коэффициента активности. Однако по мере уменьшения содержания закиси железа в расплаве ее влияние на термодинамические свойства кремнезема делается все меньше и постепенно исчезает. Известно, что в достаточно разбавленных растворах любой природы для растворителя выполняется закон Рауля.

Как видно из табл. 3, наличие в шлаках CaO вызывает некоторое увеличение коэффициента активности FeO. Это влияние CaO в еще большей степени проявляется в основных расплавах [2]. Системе $CaO—SiO_2$ соответствует значительная отрицательная энергия смешения ($Q_{12} = -27\,000$ кал). Поэтому в расплавах, содержащих CaO и SiO_2, будет сильно выражена тенденция к размещению около одних и тех же ионов кислорода ионов Ca и Si (образование «силикатов» кальция), что и приводит к обособлению FeO и повышению ее коэффициента активности. Этому «выталкивающему» действию CaO и SiO_2 на FeO в кислых расплавах, как видно из уравнения (9), препятствует происходящее вследствие полимеризации ослабление связей ионов Ca с кислородом. Параметр $q_3 = 6300$ кал, характеризующий это ослабление, входит в уравнение (9) для химического потенциала FeO с отрицательным знаком.

Аналогичное выталкивающее действие по отношению к FeO в шлаках, содержащих MnO и SiO_2, выражено много слабее, так как энергия смешения в системе $MnO — SiO_2$ ($Q_{12} = -10000$ кал) значительно меньше, чем в системе $CaO — SiO_2$, а параметр q, учитывающий влияние полимеризации, в этих системах почти одинаков (для системы $MnO — SiO_2$ $q = 5200$ кал).

РАВНОВЕСИЕ МАРГАНЦА

А. Д. Крамаровым и С. Я. Резниковой получены данные по равновесию марганца в кислом тигле. Одним из авторов настоящей статьи ранее [3] было исследовано это равновесие в системах с основными шлаками.

Развитые в предыдущем сообщении и настоящей статье соображения позволяют рассчитать «константу» равновесия «идеального» закона действующих масс реакции

$$\mathrm{FeO} + \mathrm{Mn} = \mathrm{MnO} + \mathrm{Fe} \tag{20}$$

для шлаков любого состава. Представляло интерес сопоставить результаты подобных расчетов с результатами экспериментальных исследований этой реакции. Закон действующих масс для реакции (20) можно написать в таком виде:

$$K_{\mathrm{Mn}} = \frac{a_1[\mathrm{Mn}]}{a_2} = \frac{x_1[\mathrm{Mn}]\, f_1}{x_2 f_2} = K'_{\mathrm{Mn}} \frac{f_1}{f_2}, \tag{21}$$

где K_{Mn} — «истинная» константа равновесия реакции (20); она не должна зависеть от состава шлака. K'_{Mn} — «константа» равновесия «идеального» закона действующих масс, а f_1 и f_2 — коэффициенты активности закисей железа и марганца.

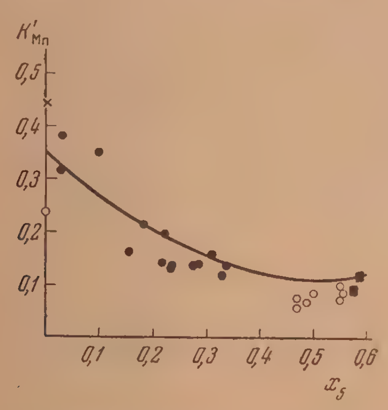


Рис. 5. ○ — А. Д. Крамаров и Р. Я. Резникова, ■ — Попов и Старк [7]; × — Кербер [8]; ● — Винклер и Чипман [3, 9]

Из уравнения (1) находим, что коэффициенты активности FeO и MnO в пятикомпонентных шлаках должны выражаться уравнениями:

$$\begin{aligned} RT \ln f_1 &= \sum_{i=2}^{5} x_i Q_{1i} - \sum_{i=1}^{4} \sum_{j=i+1}^{5} x_i x_j Q_{ij} + q_1 (3x_5 - 1)^2 - \\ &\quad - 6x_5 (3x_5 - 1) \sum_{i=1}^{4} x_i q_i, \\ RT \ln f_2 &= x_1 Q_{12} + \sum_{i=3}^{5} x_i Q_{2i} - \sum_{i=1}^{4} \sum_{j=i+1}^{5} x_i x_j Q_{ij} + \\ &\quad + q_2 (3x_5 - 1)^2 - 6x_5 (3x_5 - 1) \sum_{i=1}^{4} x_i q_i. \end{aligned} \tag{22}$$

Логарифмируя (21) и учитывая (22), получим

$$\lg K_{\mathrm{Mn}} = \lg K'_{\mathrm{Mn}} + \left[\sum_{i=2}^{5} x_i Q_{1i} - x_1 Q_{12} - \sum_{i=3}^{5} x_i Q_{2i} + \right. \\ \left. + (q_1 - q_2)(3x_5 - 1)^2 \right] \frac{1}{4{,}575\, T}. \tag{23}$$

Так как энергия смешения закиси железа с любым из компонентов системы $FeO - MnO - CaO - MgO - SiO_2$ равна нулю, то в (23) следует принять все $Q_{1i} = 0$ (в том числе Q_{12}). Далее, Q_{2i}, кроме Q_{25}, также равны нулю. Поэтому уравнение (23) может быть представлено в более простом виде

$$\lg K_{Mn} = \lg K'_{Mn} - x_5 \frac{Q_{25}}{4{,}575\,T} + (3x_5 - 1)^2 \frac{q_1 - q_2}{4{,}575\,T}. \qquad (24)$$

Уравнение (23) позволяет найти зависимость K'_{Mn} от состава шлака. Ранее [3] по данным Винклера и Чипмана для основных шлаков было найдено уравнение*

$$\lg K_{Mn} = -\frac{6700}{T} + 3{,}12. \qquad (25)$$

Приняв $Q_{25} = -10000$ кал, $q_1 = 2300$ кал и $q_2 = 5200$ кал, при $T = 1873°$ K из (24) и (25) получим

$$\lg K'_{Mn} = 0{,}457 - 1{,}17x_5 + 0{,}34\,(3x_5 - 1)^2. \qquad (26)$$

В уравнении (26) последний член следует учитывать только при $x_5 > 1/3$. Зависимость K'_{Mn} от x_5 представлена на рис. 5. Кривая построена по уравнению (26). Точки соответствуют опытным данным разных авторов. Как видно из рис. 5, совпадение полученной расчетом кривой с опытными данными находится в пределах ошибок опыта.

ВЫВОДЫ

1. Получено уравнение для свободной энергии пятикомпонентного шлака, состоящего, например, из FeO, MnO, CaO, MgO и SiO_2. Уравнение содержит дополнительный член $(3x_5 - 1)^2 \sum_{i=1}^{4} x_i q_i$, учитывающий влияние полимеризации кремнекислородных тетраэдров на энергию системы. При $x_5 = 1/3$ член этот делается равным нулю, а при $x_5 < 1/3$, т. е. в основных шлаках, учитываться не должен. Из уравнения для свободной энергии легко могут быть получены выражения для химических потенциалов, активностей и других термодинамических свойств компонентов шлака.

2. Рассмотрены следующие равновесия с участием кислых шлаков: растворимость кремнезема в кислых шлаках, распределение кислорода между металлом и шлаком и равновесие марганца. Показано, что полученные формулы позволяют производить расчет этих равновесий с удовлетворительной точностью.

3. В бинарной системе $FeO - SiO_2$ при $1/3 < x_2 < 0{,}554$ наблюдаются для закиси железа отрицательные, а для кремнезема положительные отклонения от законов совершенных растворов. Эти отклонения могут быть объяснены тем, что ион кислорода в данной области составов участвует в образовании кремнекислородных полимеров, что упрочняет связь его с расплавом. В результате коэффициент активности FeO оказывается меньше единицы. Так как вместе с тем связь самих кремнекислородных полимеров с ионами железа ослабляется, то для кремнезема наблюдаются положительные отклонения.

Сибирский металлургический институт
им. Серго Орджоникидзе
Сталинск

Поступила
28.VII.1953

* В цитируемой статье применялись обратные значения K_{Mn}. Поэтому знаки в уравнении (25) противоположны знакам в уравнении (12) прежней работы [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кожеуров, Журн. физ. химии, 28, 729, 1954.
2. В. А. Кожеуров, Журн. физ. химии, 23, 484, 1949.
3. В. А. Кожеуров, Журн. прикл. химии, 23, 233, 1950.
4. K. L. Fetters a. J. Chipman, Metals Technology, Febr. 1941, T. P. 1316.
5. А. И. Августиник, Физическая химия силикатов, Госхимиздат, Л.—М., 1947, стр. 24.
6. E. T. Turkdogan a. J. Pearson. Journ. Iron a. Steel Inst., London, 173, 217, 1953.
7. И. А. Попов и Т. В. Старк, Изв. АН СССР, ОТН, 12, 1806, 1950.
8. Сборн. «Мартеновское производство стали», Металлургиздат, М., 1947, стр. 581.
9. T. W. Winkler a. J. Chipman, Metals Technology, Apr. 1946, T. P. 1987.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ГОРЯЧИХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧИ. I

В. В. Лосев и Б. Н. Кабанов

Изучение электрохимического поведения железа в растворах щелочей представляет существенный интерес для выяснения общих закономерностей анодного растворения и пассивации металлов с переменной валентностью. Однако исследование анодного поведения железного электрода в щелочных растворах при обычных температурах осложняется в связи с чрезвычайно легкой пассивируемостью железа в эти условиях. Значительно более благоприятны условия изучения электрохимических свойств железа в горячих концентрированных растворах щелочей, в которых железный электрод легко активируется, а продукты его анодного растворения обладают хорошей растворимостью. Исследование электрохимического поведения железа в горячих концентрированных растворах щелочей представляет также практический интерес, так как в ряде областей техники приходится иметь дело с системами, в которых происходит взаимодействие железа с концентрированными растворами щелочей при высоких температурах (технический электролиз воды, химическое оксидирование железа и др.).

При анодной поляризации активного железного электрода в растворе щелочи при обычной температуре железо растворяется в двувалентной форме с образованием осадка $Fe(OH)_2$ (первый анодный процесс [1]).

Как показали Б. Н. Кабанов и Д. И. Лейкис [2], механизм этого процесса заключается в разряде ионов гидроксила с образованием поверхностного окисла железа, переходящего в дальнейшем в раствор с образованием ионов $HFeO_2^-$. При пассивации электрода его потенциал сдвигается на 0,2—0,3 V в положительную сторону и начинается окисление $Fe(OH)_2$ в $Fe(OH)_3$, т. е. так называемый второй анодный процесс, после прекращения которого на электроде происходит выделение кислорода. Пассивация электрода относительно первого анодного процесса не связана с образованием рыхлого осадка $Fe(OH)_2$, а обусловлена возникновением пассивирующего поверхностного окисла, количество которого не превышает одноатомного слоя [2]. О накоплении поверхностных окислов на анодно-поляризованном железном электроде в растворе щелочи свидетельствуют уменьшение емкости электрода [3, 4] и возрастание его фотоэлектрохимической активности [5] при сдвиге потенциала в положительную сторону. Результаты изучения катодного активирования пассивного железа в азотной кислоте также указывают на то, что пассивность железа обусловлена весьма тонким слоем поверхностного окисла, причем этот поверхностный окисел отличается от обычных фазовых окислов железа меньшей энергией связи [6].

При высокой температуре в концентрированных растворах щелочей железо легко активируется и при анодной поляризации растворяется в двувалентной форме, причем продукты реакции полностью переходят в раствор [7, 8]. После пассивации электрода его потенциал сдвигается сразу на 1,5 V и начинается выделение кислорода, которое сопровождается растворением металла с образованием ионов шестивалентного железа (FeO_4^{--}). Таким образом при анодной поляризации в растворах щелочи до сих пор не удавалось наблюдать процесса непосредственного анодного растворения железа в трехвалентном состоянии.

Грубе и Гмелин [8], а также другие исследователи связывали пассивацию железа в горячем растворе щелочи с образованием плотного слоя окиси Fe_3O_4, который блокирует поверхность электрода, механически препятствуя дальнейшему растворению металла. Грубе изучал анодное поведение в щелочных растворах при высоких температурах не только железа но и других металлов с переменной валентностью [9] (хром, марганец и др.). Во всех этих случаях Грубе пытался объяснить анодную пассивацию металлов за счет механического закрытия поверхности электрода слоем окиси, совершенно не учитывая следующей отличительной особенности пассивации металлов с переменной валентностью. В случае металлов с постоянной валент-

ностью (Al, Mg, Zn и др.) после наступления пассивации на электроде может происходить только выделение кислорода; напротив, в случае металлов с переменной валентностью (Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Pb и др.) после пассивации электрода относительно анодного процесса, протекающего при наиболее отрицательном потенциале, может идти и нередко действительно идет (как показывает целый ряд опытных данных и, в частности, результаты упомянутых выше опытов Грубе) процесс растворения металла с образованием ионов другой валентности. Если пассивность металлов с постоянной валентностью можно, вообще говоря, пытаться объяснить как результат блокирующего действия плотных инертных окисных или солевых пленок, препятствующих переходу ионов в раствор, то в случае металлов с переменной валентностью представление о блокирующем механизме во многих случаях не выдерживает критики. Действительно, без специальных искусственных допущений нельзя объяснить, почему блокирующая пленка препятствует прохождению ионов низшей валентности и в то же время свободно пропускает ионы высшей валентности. Таким образом хотя пассивация металлов с переменной валентностью и сопровождается нередко образованием фазовых окисных пленок, однако последние не всегда являются истинной причиной наступления пассивности. Поэтому естественно, что существенный интерес представляет изучение пассивации металлов и, в частности, железа в таких условиях, когда фазовые пленки не образуются.

Настоящая работа посвящена изучению процессов анодного растворения железа в горячих концентрированных растворах щелочи с образованием ионов различной валентности и выяснению механизма анодной пассивации железа в этих условиях.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Электрохимическое поведение железа изучалось в $10N$ NaOH при $80° \pm 0{,}1°$ (отдельные опыты, результаты которых описаны во второй части данной работы, проводились также при более низких температурах) путем снятия поляризационных кривых и кривых зависимости потенциала электрода от количества пропущенного электричества. Кроме того, измерялась емкость электрода в переменном токе и изучалось влияние скорости перемешивания раствора на анодные процессы.

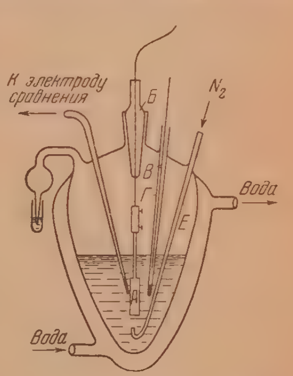


Рис. 1. Ячейка для измерений

Электроды изготовлялись из спектрально-стандартного электролитического железа марки «HS». Электролит готовился путем растворения химически чистого едкого натра в дважды перегнанной воде. Измерения производились в стеклянной ячейке*, изображенной на рис. 1. Для нагревания раствора ячейка была снабжена двойными стенками, между которыми с большой скоростью циркулировала горячая вода из ультратермостата. Цилиндрический электрод A (с поверхностью 4,5 см^2) соединялся при помощи железной клеммы с платиновой проволокой $Б$. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока $В$, расположенная в стеклянной трубке $Г$, кончик которой был заполнен сплавленным стеклянным порошком для отделения раствора в этой трубке от основного раствора. В качестве электрода сравнения применялся окисно-ртутный электрод, который находился при той же температуре и имел ту же концентрацию щелочи, что и раствор в основной ячейке. Через трубку E пропускался азот, служивший для насыщения, а также для перемешивания раствора. Азот предварительно тщательно очищался от кислорода и пропускался через ловушку с жидким воздухом. Потенциал электрода измерялся посредством обычной компенсационной схемы, а в отдельных случаях посредством катодного вольтметра специальной конструкции, при помощи которого можно измерять изменения потенциала, происходящие за 0,1—0,2 сек., с точностью в 1—2 mV [10]. Потенциал электрода выражен по отношению к потенциалу водородного электрода в том же растворе при той же температуре.

Перед каждым опытом электрод подвергался очистке тонким влажным порошком толченого стекла, промывался дважды перегнанной водой, быстро погружался

---

* Как показали специальные опыты, проведенные в ячейке, изготовленной целиком из железа, небольшое количество силикат-ионов, переходящее в раствор в результате растворения стеклянных стенок основной ячейки в горячей щелочи, практически не влияет на электрохимические свойства железного электрода.

в ячейку и подвергался катодной поляризации током $5 \cdot 10^{-2}$ А/см² в течение 10 мин. для достижения некоторого стандартного активного состояния, после чего начинались электрохимические измерения. Для определения валентности, с которой железо переходит в раствор при различных анодных процессах, а также для изучения скорости растворения железа при стационарном потенциале и при катодной поляризации, был разработан колориметрический метод определения малых количеств двух- и трехвалентного железа в щелочном растворе [11]. Реактивом служил раствор роданистого калия, который добавлялся к предварительно нейтрализованной пробе исследуемого раствора. Точность определения общего количества железа в растворе составляла 2—3%. Емкость и сопротивление железного электрода в переменном токе измерялись при помощи обычной компенсационной импедансной схемы на электроде из железной проволоки диаметром 0,22 мм, расположенной коаксиально по отношению к платинированному платиновому цилиндру, который служил вспомогательным электродом для поляризации переменным током.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ ЖЕЛЕЗНОГО ЭЛЕКТРОДА

После катодной активации железного электрода его стационарный потенциал составляет —0,063 — —0,065 V. При анодной поляризации такого электрода происходит его электрохимическое растворение (рис. 2, нижняя кривая) при потенциалах, очень близких к стационарному (первый анодный процесс). Внешний вид электрода даже при длительной анодной поляризации остается неизменным. При повышении плотности тока до $2 \cdot 10^{-3}$ А/см² происходит пассивация — потенциал электрода начинает быстро сдвигаться в положительную сторону, а через 10—15 сек. достигает значения +1,5 V. В момент пассивации электрод остается светлым и блестящим, и лишь при более длительной анодной поляризации такого пассивного электрода его поверхность постепенно темнеет; одновременно происходит выделение кислорода, и раствор у поверхности электрода окрашивается в красно-фиолетовый цвет (ионы FeO_4^{--}). Описанные выше явления в основном совпадают с известными литературными данными, однако в наших опытах было обнаружено, что если после такой поляризации с выделением кислорода снизить плотность тока до $5 \cdot 10^{-4}$ А/см², потенциал электрода падает до значения +0,7 V, при котором в течение нескольких часов может идти новый анодный процесс, который не был обнаружен в прежних работах. В ходе этого процесса, который мы именуем в дальнейшем третьим анодным процессом, железо переходит в раствор в трехвалентном состоянии.

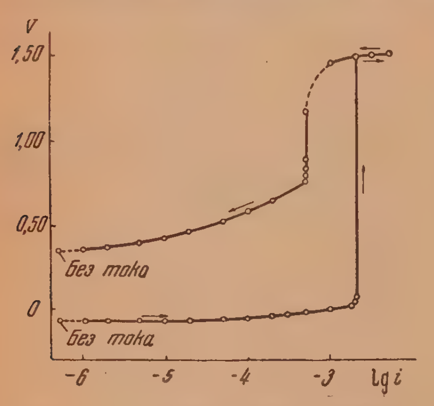


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые

Первый анодный процесс

При поляризации электрода анодным током постоянной плотности, не превышающей $5 \cdot 10^{-4}$ А/см², он сохраняет свою активность в течение весьма длительного времени и пассивируется лишь после пропускания 25 кулон/см². С увеличением плотности тока выход первого процесса снижается. При плотности тока $1 \cdot 10^{-3}$ А/см² пассивация наступает после пропускания 1 кулон/см², при $3 \cdot 10^{-3}$ А/см² — после пропускания 90 милликулон/см², а при $5 \cdot 10^{-3}$ А/см² — после пропускания 15 милликулон/см².

По данным Грубе и Гмелина [8], первый анодный процесс заключается в растворении железа в двувалентном состоянии. Однако методика определения стехиометрии процесса, использованная этими авторами, страдал существенными недостатками: часть пропускаемого тока расходовалась

на ионизацию водорода, который пропускался через раствор, в ячейку могли попадать заметные количества ионов хлора, которые оказывают существенное влияние на характер анодного процесса [12], часть анодно растворившегося железа оставалась на электроде в виде окисного слоя. Поэтому мы сочли необходимым поставить специальные опыты для определения стехиометрии первого анодного процесса. Благодаря использованию весьма чувствительного метода определения содержания железа в растворе можно было не дожидаться накопления большого количества железа в растворе, и к моменту окончания опыта электрод всегда сохранял первоначальный светлый и блестящий вид.

Результаты опытов представлены в табл. 1. В первом столбце приведены значения потенциалов, при которых происходило анодное растворение; через *a* обозначено общее количество пропущенного электричества, *b* — убыль веса электрода, *c* — общее количество растворившегося железа по данным колориметрического анализа, *m* — среднее значение количества растворившегося железа, вычисленное по убыли веса и по колориметрическим измерениям. В двух следующих столбцах приведены расчетные количества железа, которые должны были бы перейти в раствор при условии, если бы железо растворялось соответственно только в двувалентной (FeO_2^{--}) или только в трехвалентной форме (Fe_2O_4). В последнем столбце содержится выраженное в процентах отношение опытного количества растворившегося железа к теоретическому при расчете на двувалентное железо.

Таблица 1

Потенциал в вольтах	*a* в кулонах	*b* в мг	*c* в мг	*m* в мг	*m'* в мг	*m"* в мг	*m*/*m'* в %
0— +0,010	14,5	4,09	4,10	4,09	4,18	2,80	98,0
+0,015— +0,025	15,0	4,07	4,01	4,04	4,33	2,89	93,2
—0,015	14,1	4,02	4,27	4,14	4,07	2,72	101,7
0— +0,010	14,1	3,92	4,08	4,00	4,07	2,72	98,3
—0,010— —0,015	14,7	4,23	—	4,23	4,25	2,83	99,5

Сопоставляя опытные и расчетные количества растворившегося железа, нетрудно убедиться, что первый анодный процесс заключается в растворении железа в двувалентной форме* и может быть выражен следующим уравнением:

$$Fe + 4OH^- \rightarrow FeO_2^{--} + 2H_2O + 2e. \qquad (1)$$

На рис. 3 кривая *a* представляет собой анодную кривую, снятую в ходе первого процесса по току, кривая *б* отвечает процессу катодного выделения водорода. Коэффициент наклона анодной кривой, который определяется путем регистрации изменения потенциала через 0,2—0,3 сек. после мгновенного увеличения плотности тока в несколько раз, а также при помощи другого способа, описанного ниже, равен примерно 0,04—0,05 V.

* Из таблицы видно, что в том случае, когда растворение железа происходило при более положительном потенциале (+0,015 — +0,025), величина *m* оказалась значительно меньше расчетной. Проведенное в этом случае колориметрическое определение количества трехвалентного железа показало, что примерно 20% всего железа находилось в растворе в трехвалентном состоянии. Таким образом, если первый процесс проводится при достаточно положительных потенциалах, наряду с ионами двувалентного железа в растворе появляются также ионы трехвалентного железа.

Для выяснения характера первого анодного процесса существенное значение имеет положение равновесного потенциала железа при данных условиях, который можно определить, найдя ординату точки пересечения анодной кривой растворения железа и катодной кривой разряда ионов FeO_2^{--}. Чтобы исключить влияние катодного процесса выделения водорода, мы определяли истинные скорости анодного и катодного процессов на железе соответственно по убыли и по приросту веса электрода, одновременно определяя изменение количества железа в растворе. Найденные таким путем значения были использованы для построения истинной анодной кривой в области стационарного потенциала (точки на кривой *в* рис. 3). Как видно, анодная кривая сохраняет прямолинейный характер с наклоном около 0,04 V вплоть до потенциала —0,08 V. Для снятия точек катодной кривой железа (кружки на кривой *г*, рис. 3) активный электрод подвергался длительной катодной поляризации при различных потенциалах в растворах щелочи, содержащих определенное количество двувалентного железа ($1{,}3 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Как видно из рисунка, скорость выделения водорода всегда превышала скорость разряда ионов железа при том же потенциале по меньшей мере в 10 раз. Путем экстраполяции анодной и катодной кривых до точки их пересечения можно найти приближенное значение равновесного потенциала железа (—0,12 V), который даже при данной, относительно высокой, концентрации ионов железа оказывается сдвинутым в отрицательную сторону от стационарного потенциала*. Катодные точки, снятые при потенциалах положительнее —0,16 V, возможно, относятся к частично окисленной поверхности. Загиб катодной кривой при потенциале около —0,20 V связан с достижением предельного тока процесса разряда ионов железа.

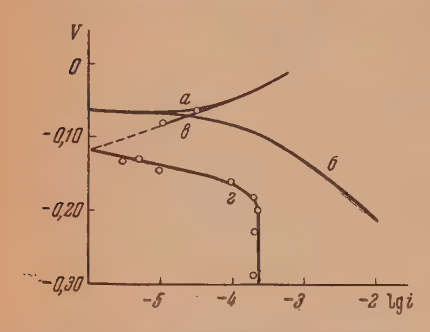


Рис. 3. *а* и *в*—анодные, *г*—катодная кривые первого процесса (при концентрации $FeO_2^{--} = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$ моль / л) и *б* — кривая перенапряжения водорода

В обычных условиях наших опытов при снятии анодных кривых концентрация ионов железа в растворе на 1—2 порядка ниже, т. е. катодная кривая сильно смещена в отрицательную сторону, а следовательно, и сдвиг равновесного потенциала по отношению к стационарному значительно больше.

Хотя экстраполяция при определении равновесного потенциала, как видно из рисунка, и является грубо приближенной, однако полученные результаты не оставляют сомнений в том, что в условиях наших опытов катодная кривая разряда ионов железа расположена по меньшей мере на 0,1 V отрицательнее катодной кривой выделения водорода. Следовательно, катодный процесс разряда ионов железа не может оказывать влияния на потенциал анодного растворения железа, и возрастание потенциала электрода при увеличении плотности тока в ходе первого процесса обусловлено замедленностью электрохимического процесса растворения железа, а не накоплением продуктов процесса у поверхности электрода. Поскольку найденный нами коэффициент наклона анодной кривой (0,04—0,05) близок к соответствующему значению при обычной температуре, полученному Б. Н. Кабановым и Д. И. Лейкис [2], то можно полагать, что механизм первого анодного процесса в горячих и холодных растворах щелочей одинаков.

* Этот результат согласуется с результатами определения положения равновесного потенциала порошкового железного электрода в щелочи при комнатной температуре [13—15].

Второй анодный процесс

Согласно литературным данным [7, 8] и нашим поляризационным опытам (рис. 2), при анодной поляризации железа в горячих растворах щелочи не удается обнаружить процесса окисления двувалентного железа в трехвалентное, т. е. второго анодного процесса, который всегда наблюдается в случае холодных щелочных растворов [1, 2]. Нетрудно показать, что это различие не связано с принципиальным отличием между протеканием анодных процессов на железе при высокой температуре и на холоду, а зависит только от хорошей растворимости продуктов анодного растворения

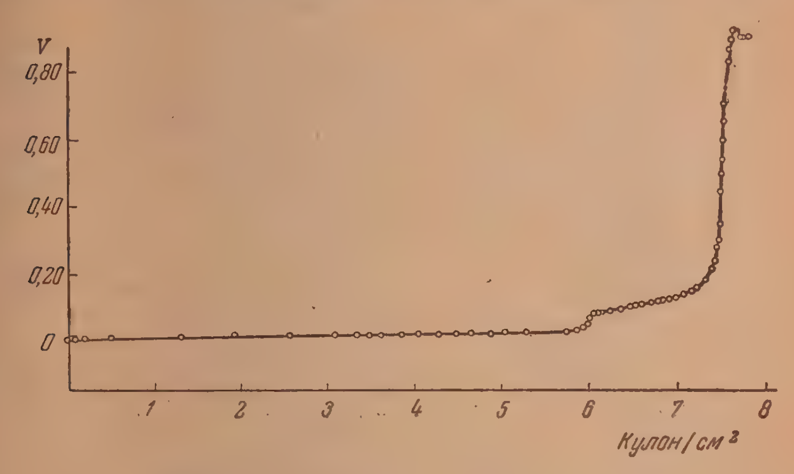


Рис. 4. Первый и второй анодные процессы ($i = 1 \cdot 10^{-4}$ А / см²)

железа при высокой температуре. При низкой температуре окисление осадка $Fe(OH)_2$ в ходе второго процесса протекает через раствор [2], однако при умеренных плотностях тока оно не лимитируется скоростью диффузии ионов двувалентного железа к электроду, как так последние возникают из осадка, находящегося непосредственно на электроде. Напротив, в горячих растворах щелочи двувалентное железо полностью переходит в раствор, и скорость его окисления после пассивации электрода относительно первого процесса определяется диффузией ионов FeO_2^{--} к поверхности электрода. Как показывает простой расчет, в условиях опытов Грубе и др. [8] к моменту пассивации электрода плотность тока всегда превышала величину предельного тока второго процесса, и поэтому потенциал электрода сдвигался сразу до кислородной области.

После создания условий, благоприятствующих диффузии ионов FeO_2^{--} к электроду (высокая концентрация этих ионов в растворе, сравнительно низкая плотность тока, энергичное перемешивание раствора), мы обнаружили на кривой заряжения после пассивации электрода относительно первого процесса вторую задержку потенциала при $+0{,}1$—$+0{,}2$ V (рис. 4)*. Путем колориметрического определения количества растворившегося железа и убыли веса электрода было показано, что эта задержка отвечает процессу

$$2\,FeO_2^{--} \rightarrow Fe_2O_4^{--} + 2e, \quad (2)$$

* Изображенная на рис. 4 третья задержка потенциала, которая начинается после прекращения второго процесса при потенциале +0,9 V, отвечает третьему анодному процессу.

т. е. второму анодному процессу. Следовательно, природа этих анодных процессов в щелочных растворах при высоких и низких температурах одинакова.

Ниже будет показано, что для процесса пассивации железного электрода имеет существенное значение присутствие в растворе ионов железа и, в особенности, ионов трехвалентного железа. Для того чтобы иметь возможность оценивать концентрацию этих ионов при различных потенциалах электрода, мы исследовали зависимость окислительно-восстанови-

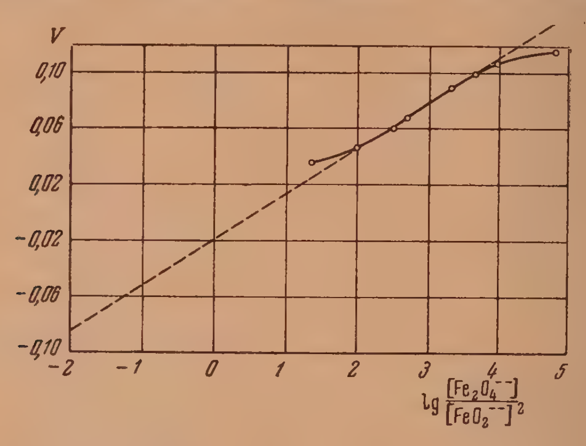


Рис. 5. Зависимость потенциала платинового электрода от концентраций ионов двух- и трехвалентного железа в растворе

тельного потенциала системы FeO_2^{--} — $Fe_2O_4^{--}$ в 10N NaOH при 80° от концентраций ионов железа. С этой целью платиновый электрод подвергался анодной поляризации в растворе щелочи, содержащем известное количество двувалентного железа, и одновременно периодически без тока измерялся окислительно-восстановительный потенциал системы. Зная количество пропущенного электричества, которое расходуется в этих условиях только на окисление ионов FeO_2^{--}, можно вычислить значения концентраций FeO_2^{--} и $Fe_2O_4^{--}$ для каждого значения потенциала. Согласно уравнению (2) потенциал данной системы определяется следующим выражением:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Fe_2O_4^{--}]}{[FeO_2^{--}]^2} = \varphi_0 + 0,035 \lg \frac{[Fe_2O_4^{--}]}{[FeO_2^{--}]^2}. \quad (3)$$

Следовательно, при графическом изображении зависимости φ от $\lg \frac{[Fe_2O_4^{--}]}{[FeO_2^{--}]^2}$ должна получаться прямая линия с наклоном 0,035 V. На рис. 5 представлены результаты одного из опытов (исходная концентрация FeO_2^{--} составляла $4{,}6 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Как видно, почти все опытные точки укладываются на прямую с наклоном 0,034 V в хорошем соответствии с уравнением (3)*. Экстраполируя прямолинейный участок кривой

* Совпадение опытного и теоретического значений наклона служит подтверждением того, что в горячих концентрированных растворах щелочей двувалентное железо находится в виде ионов FeO_2^{--}, а трехвалентное железо — в виде ионов $Fe_2O_4^{--}$. Простой расчет показывает, что если приписать этим ионам другой состав (например, FeO_2^{-}, вместо $Fe_2O_4^{--}$), тогда опытное значение наклона будет сильно отличаться от вычисленного.

до значения абсциссы, равного нулю, нетрудно найти значение константы φ_0 *, которое составляет —0,02 V. Можно полагать, что отношение концентраций трех- и двувалентного железа у поверхности железного электрода, так же как и на платине, равновесно связано с потенциалом электрода (в дальнейшем будут приведены опытные данные, подтверждающие правильность этого допущения). Следовательно, зная потенциал железного электрода и концентрацию ионов FeO_2^{-} у его поверхности, можно при помощи уравнения (3) вычислить концентрацию ионов трехвалентного железа у поверхности электрода.

Емкость электрода при первом и втором процессах

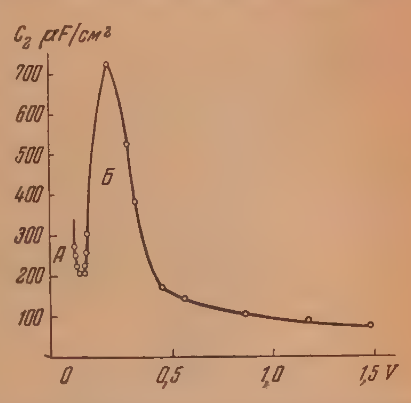


Рис. 6 Зависимость емкости электрода от потенциала (*А* — первый и *Б* — второй анодные процессы)

В условиях наших опытов емкостная составляющая полного сопротивления всегда превышала в несколько раз омическую составляющую, т. е. сдвиг фаз был близок к 90°, и, следовательно, условия для измерения емкости были благоприятны. Напротив, результаты измерения омического сопротивления (которое при всех потенциалах не превосходило 0,01—0,02 Ω/см²) гораздо менее точны, и поэтому мы их не приводим. При катодной поляризации емкость (C_2)** составляет 160 μF/см² [11]. В области первого процесса, при потенциалах, близких к 0,0 V, емкость сначала возрастает, достигая максимального значения 350 μF. Дальнейший сдвиг потенциала электрода в положительную сторону в ходе первого процесса сопровождается уменьшением емкости до 200 μF/см² (рис. 6).

Если после прекращения первого процесса на электроде начинает идти второй процесс, емкость электрода быстро возрастает, достигая максимального значения в области потенциалов +0,1— +0,2 V, а после окончания второго процесса снова снижается. В отсутствие второго процесса максимум на кривой емкости полностью исчезает, и сдвиг потенциала электрода после прекращения первого процесса сопровождается дальнейшим уменьшением емкости вплоть до 50 μF/см² при потенциалах +0,8 — +1,5 V. Поскольку при втором процессе потенциал электрода определяется окислительно-восстановительным равновесием между ионами дву- и трехвалентного железа в растворе, то, повидимому, высокие значения емкости в области максимума отвечают поляризационной емкости этого процесса. Емкость электрода достигает максимального значения примерно при том потенциале, который соответствует равным концентрациям ионов дву- и трехвалентного железа, как это и должно быть в случае поляризационной емкости потенциалопределяющего обратимого процесса. Следует отметить, что аналогичный максимум емкости железного электрода в области потенциалов, соответствующих второму анодному процессу, наблюдается в растворе щелочи и при обычной температуре [4].

---

* Поскольку мы пользуемся не активностями, а концентрациями ионов железа, то φ_0 не равно в точности нормальному потенциалу изучаемой системы, а включает некоторое практически постоянное слагаемое, зависящее от величин коэффициентов активности ионов железа.

** Благодаря большой величине сдвига фаз значения емкости, рассчитанные для эквивалентных схем параллельного (C_2) и последовательного (C_1) соединения емкости и сопротивления, практически совпадают друг с другом.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В РАСТВОРЕ НА АНОДНЫЙ ПРОЦЕСС

Результаты опытов по добавлению к раствору солей железа в ходе первого процесса представлены на рис. 7 и 8; нижние анодные кривые относятся к чистым растворам щелочи, верхние кривые сняты после добавления различных количеств дву- и трехвалентного железа (добавки вводились в виде растворов сернокислых солей железа, предварительно насыщенных азотом). Как видно из рисунков, при увеличении концентрации ионов железа потенциал электрода сдвигается в положительную сторону, причем при добавлении ионов трехвалентного железа сдвиг стационарного потенциала и всей анодной кривой в положительную сторону больше, чем при добавлении ионов двувалентного железа. При помощи рис. 8 можно определить величину концентрации ионов $Fe_2O_4^{--}$, необходимой для пассивации электрода, не подвергающегося анодной поляризации. Пока концентрация ионов не превышает $9 \cdot 10^{-4}$ моль/л, на электроде продолжает идти первый анодный процесс (кривые *I—IV*). После добавления последней порции трехвалентного железа, когда общая концентрация ионов $Fe_2O_4^{--}$ достигает $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, стационарный потенциал электрода сдвигается сразу на 100 mV и, как показывает расчет при помощи уравнения (3), практически совпадает с окислительно-восстановительным потенциалом системы. Анодная кривая *V*, снятая на таком пассивном электроде, отвечает уже не первому, а второму анодному процессу, т. е. окислению ионов FeO_2^{--} (накопившихся в растворе в результате протекания первого процесса). На рис. 8 нанесена также катодная кривая VI, отвечающая процессу

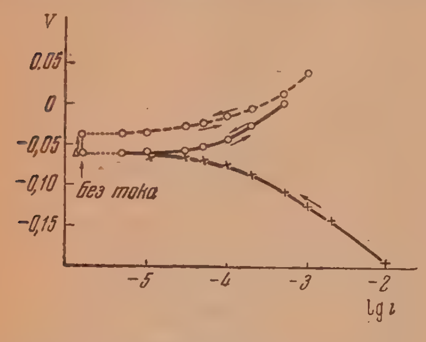


Рис. 7. Влияние добавки $7 \cdot 10^{-4}$ моль /л ионов двувалентного железа на потенциал электрода (первый процесс)

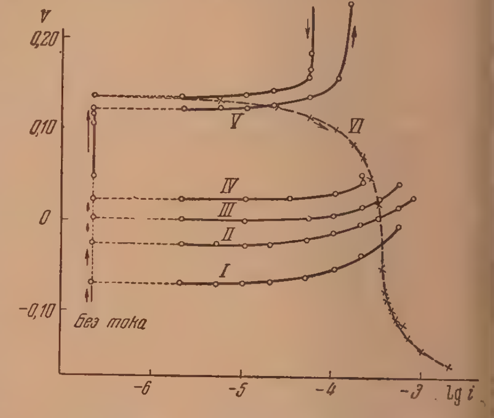


Рис. 8. Влияние добавок ионов трехвалентного железа на потенциал электрода (первый процесс); *I* — без добавки; *II* — $3 \cdot 10^{-4}$ моль / л; *III* — $6 \cdot 10^{-4}$ моль / л; *IV* — $9 \cdot 10^{-4}$ моль / л; *V* — $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ моль / л; *VI* — катодная кривая

$$Fe_2O_4^{--} + 2e \rightarrow 2FeO_2^{--}.$$

Как видно, анодная и катодная кривые процесса

$$2\,FeO_2^{--} \rightleftarrows Fe_2O_4^{--} + 2\,e$$

совпадают при сравнительно больших плотностях тока, что свидетельствует об обратимом протекании процесса.

Потенциал железного электрода, на котором идет первый процесс, зависит от интенсивности перемешивания раствора. Как видно из рис. 9, прекращение перемешивания приводит к сдвигу стационарного потенциала и всей анодной кривой в положительную сторону. Критическая плотность тока, при которой наступает пассивация, в отсутствие переме-

шивания равна $5\cdot10^{-4}$ А/см² (при перемешивании — $2\cdot10^{-3}$ А/см²). Этот эффект имеет ту же природу, что и влияние добавок ионов железа на потенциал электрода. Действительно, при прекращении перемешивания затрудняется диффузия продуктов анодного процесса от электрода в раствор, и, следовательно, возрастает концентрация ионов железа у поверхности электрода. Хотя в ходе первого процесса при растворении электрода первично образуются только ионы двухвалентного железа, однако у его поверхности всегда имеются также ионы трехвалентного железа, образующиеся из ионов двухвалентного железа. Концентрация ионов $Fe_2O_4^{--}$ согласно уравнению (3) равновесно определяется концентрацией ионов FeO_2^{--} и потенциалом электрода и, следовательно, возрастает при сдвиге потенциала в положительную сторону. Поэтому при уменьшении скорости перемешивания раствора у поверхности электрода возрастает концентрация не только ионов FeO_2^{--}, но и ионов $Fe_2O_4^{--}$.

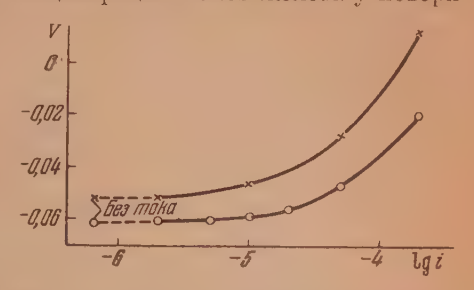


Рис. 9. Влияние перемешивания раствора на потенциал электрода в ходе первого процесса. ○ — с перемешиванием, x — без перемешивания

Поскольку первый процесс протекает необратимо, то потенциал электрода должен однозначно определяться скоростью этого процесса и при неизменном состоянии поверхности электрода не должен зависеть от концентраций продуктов этого процесса в растворе. Следовательно, описанное выше влияние добавок ионов железа и интенсивности перемешивания раствора на потенциал электрода можно объяснить только за счет изменения состояния его поверхности, которое приводит к торможению скорости первого процесса, т. е. к частичной пассивации электрода (так как под пассивацией следует понимать не только полное прекращение данного процесса, но и его замедление).

В чем заключается пассивирующее действие ионов железа? Как было указано выше, некоторые авторы объясняют пассивацию железного электрода в горячих концентрированных растворах щелочей возникновением на его поверхности блокирующего слоя фазовой магнитной окиси железа Fe_3O_4. Магнитная окись железа является наименее растворимым из всех соединений железа в этих условиях и образуется согласно реакции [15]

$$FeO_2^{--} + Fe_2O_4^{--} + 2H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4OH^-. \qquad (4)$$

Для оценки возможности пассивации железного электрода слоем Fe_3O_4 надо знать, во первых, величину произведения растворимости Fe_3O_4($ПР_{Fe_3O_4}$) в данных условиях, во-вторых, концентрации ионов двух- и трехвалентного железа у поверхности электрода. Для приближенного определения $ПР_{Fe_3O_4}$ мы добавляли к раствору $10N$ NaOH с известной концентрацией ионов FeO_2^{--} небольшими порциями насыщенный азотом раствор $Fe_2(SO_4)_3$ и одновременно измеряли потенциал при помощи платинового электрода. До тех пор пока величина произведения $[FeO_2^{--}]$ $[Fe_2O_4^{--}]$ меньше $ПР_{Fe_3O_4}$ потенциал электрода растет линейно при добавлении трехвалентного железа в соответствии с графиком на рис. 5. Появление загиба на этой кривой отвечает началу образования осадка Fe_3O_4. Зная соответствующие точке загиба концентрации ионов железа, можно вычислить величину $ПР_{Fe_3O_4}$, которая оказалась равной примерно $1\cdot10^{-7}$*.

* Эта величина является грубо приближенной, так как загиб кривой недостаточно четок.

Концентрацию ионов двухвалентного железа у поверхности электрода при анодной поляризации в ходе первого процесса можно вычислить при помощи уравнения стационарной диффузии, а концентрацию ионов трехвалентного железа у поверхности электрода можно оценить при помощи уравнения (3). Таким образом для любого значения плотности анодного тока в ходе первого процесса можно найти величину произведения $[FeO_2^{--}]$ $[Fe_2O_4^{--}]$ и, сравнивая ее со значением произведения растворимости $ПР_{Fe_3O_4}$, оценить возможность образования фазового осадка Fe_3O_4. В табл. 2 приведены вычисленные таким путем значения произведения $[FeO_2^{--}]$ $[Fe_2O_4^{--}]$ у поверхности электрода при различных плотностях тока*.

Таблица 2

i в А/см²	φ		$[FeO_2^{--}]$		$[Fe_2O_4^{--}]$		$[FeO_2^{--}]$ $[Fe_2O_4^{--}]$	
	«СП»	«БП»	«СП»	«БП»	«СП»	«БП»	«СП»	«БП»
$3\cdot10^{-5}$	—0,065	—0,055	$3\cdot10^{-5}$	$1,5\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-11}$	$2\cdot10^{-9}$	$1\cdot10^{-15}$	$3\cdot10^{-13}$
$1\cdot10^{-4}$	—0,035	—0,010	$7,5\cdot10^{-5}$	$3,7\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-9}$	$3\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-13}$	$1\cdot10^{-10}$
$2\cdot10^{-4}$	—0,020	+0,013	$1,5\cdot10^{-4}$	$7,5\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-8}$	$5\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-12}$	$4\cdot10^{-9}$
$5\cdot10^{-4}$	—0,005	—	$3,8\cdot10^{-4}$	—	$4\cdot10^{-7}$	—	$1\cdot10^{-10}$	—
$1\cdot10^{-3}$	+0,005	—	$7,5\cdot10^{-4}$	—	$3\cdot10^{-6}$	—	$2\cdot10^{-9}$	—
$2\cdot10^{-3}$	+0,025	—	$1,5\cdot10^{-3}$	—	$5\cdot10^{-5}$	—	$7\cdot10^{-8}$	—
$5\cdot10^{-3}$	+0,050	—	$3,8\cdot10^{-3}$	—	$2\cdot10^{-3}$	—	$7\cdot10^{-6}$	—

Расчет проводился для двух случаев — с перемешиванием раствора (столбцы «СП») и без перемешивания (столбцы «БП»); предполагалось, что толщина диффузионного слоя в растворе без перемешивания в 5 раз больше, чем в растворе с перемешиванием. Как видно из табл. 2, при плотностях анодного тока от $3\cdot10^{-5}$ А/см² (равном току саморастворения при стационарном потенциале) до $2\cdot10^{-4}$ А/см² без перемешивания и до 1.10^{-3} А/см² с перемешиванием произведение $[FeO_2^{--}]$ $[Fe_2O_4^{--}]$ на несколько порядков меньше произведения растворимости Fe_3O_4. Таким образом наблюдаемая в этих условиях частичная пассивация электрода (т. е. сдвиг его потенциала в положительную сторону) как при выключении перемешивания, так и при добавлении солей железа, не может быть обусловлена частичным закрытием поверхности осадком Fe_3O_4, а связана, повидимому, с образованием нефазового пассивирующего поверхностного окисла, количество которого зависит от концентраций ионов железа у поверхности электрода и, следовательно, должно возрастать с увеличением потенциала электрода.

На наличие зависимости между пассивацией железа в горячих щелочах и концентрацией ионов железа в растворе указывают результаты опытов Шольдера [17], изучавшего растворение порошкового железа в кипящих концентрированных растворах NaOH; из этой работы следует

---

* В качестве примера найдем произведение $[FeO_2^{--}]$ $[Fe_2O_4^{--}]$ для $i = 2\cdot10^{-3}$ А/см². Полагая коэффициент диффузии $D = 2\cdot10^{-5}$, эффективную толщину диффузионного слоя при перемешивании $\delta = 3\cdot10^{-3}$ см, $F = 10^5$ кулон, и считая, что концентрация двухвалентного железа в объеме раствора c_0 мала ($c_0 \ll c$), находим по уравнению стационарной диффузии концентрацию ионов FeO_2^{--} у поверхности электрода:

$$c - c_0 \sim c = \frac{i\delta}{nFD} = \frac{2\cdot10^{-3}\cdot3\cdot10^{-3}}{2\cdot10^{5}\cdot2\cdot10^{-5}} = 1,5\cdot10^{-6} \text{ моль / см}^3 = 1,5\cdot10^{-3} \text{ моль / л}.$$

При $i = 2\cdot10^{-3}$ А / см² потенциал электрода равен $+0,025$ V; согласно графику на рис. 5 этому потенциалу отвечает значение $\lg\frac{[Fe_2O_4^{--}]}{[FeO_2^{--}]^2} = +1,32$. Следовательно, $[Fe_2O_4^{--}] = 4,7\cdot10^{-5}$ моль / л и $[FeO_2^{--}]$ $[Fe_2O_4^{--}] = 7\cdot10^{-8}$.

также, что пассивация железа не связана с кристаллизацией на его поверх-ности какого-либо стехиометрического соединения железа, выпадающего из раствора.

О накоплении поверхностных окислов на железном электроде свиде-тельствует также наблюдавшееся нами уменьшение его емкости при сдвиге потенциала в положительную сторону в ходе первого процесса*.

Как видно из табл. 2, при плотностях тока, близких к критической (2·10⁻³ A/см²), произведение концентраций ионов железа у поверхности электрода близко к произведению растворимости Fe_3O_4, и в этих условиях не исключена возможность образования на электроде осадка Fe_3O_4. Так, если в ходе первого процесса при такой высокой плотности тока скорость циркуляции раствора у какого-либо участка электрода значительно мень-ше, чем на остальной поверхности, этот участок вскоре покрывает-ся темным осадком, повидимому, из-за того, что концентрации ионов железа у поверхности электрода в этом месте настолько велики, что уже может происходить кристаллизация осадка Fe_3O_4 из раствора.

Можно ли объяснить эффект полной пассивации электрода относи-тельно первого процесса только за счет образования фазового слоя Fe_3O_4, допустив, что этот слой полностью закрывает поверхность электрода и таким образом механически препятствует дальнейшему растворению металла? Результаты наших опытов свидетельствуют о несостоятельности такого объяснения. Действительно, тот факт, что на пассивном относи-тельно первого процесса электроде может продолжаться процесс анодного растворения металла с образованием ионов трехвалентного железа, необъясним с точки зрения блокирующего механизма пассива-ции. Повидимому, роль фазового осадка окиси при полной пассивации электрода сводится к закрытию большей части поверхности металла, что приводит к возрастанию истинной плотности тока на свободной поверх-ности в порах окисного слоя. Повышение плотности тока сопровождается ростом потенциала электрода и увеличением концентрации ионов железа в порах, в результате чего количество пассивирующих окислов на свобод-ной поверхности металла должно сильно возрасти. При этом перенапря-жение первого процесса быстро увеличивается, и, в конечном счете, этот процесс практически прекращается, а потенциал электрода сдвигается в положительную сторону до тех пор, пока не сможет начаться новый анодный процесс.

ВЫВОДЫ

1. Процесс анодного растворения железа в $10N$ NaOH при 80° проте-кает необратимо; коэффициент наклона кривой зависимости потенциала от логарифма плотности тока составляет 0,04—0,05 V. Механизм этого процесса такой же, как при анодном растворении железа на холоду в более разбавленных растворах щелочи. Стационарный потенциал желез-ного электрода сдвинут в положительную сторону по сравнению с рав-новесным потенциалом.

2. Показано, что при анодном растворении железа добавление ионов двух- и трехвалентного железа, а также уменьшение интенсивности пере-мешивания раствора оказывают пассивирующее влияние на электрод. Изучена зависимость этого эффекта от плотности тока и от концентрации ионов железа в растворе. Предложено объяснение указанного эффекта, согласно которому на электроде образуется пассивирующий окисел, по-

* Появление на поверхности электрода фазовых окислов железа (Fe_3O_4), обла-дающих прекрасной проводимостью, не могло бы вызвать снижения емкости; напро-тив, нефазовые поверхностные окислы, повидимому обладают свойствами полупровод-ников с малой концентрацией электронов, и их появление на поверхности электрода может приводить к увеличению расстояния между обкладками двойного электриче-ского слоя, т. е. к снижению емкости электрода [18].

верхностная концентрация которого зависит от концентраций ионов железа в растворе.

3. Приближенно определена величина произведения растворимости магнитной окиси железа и показано, что частичная пассивация электрода при сравнительно невысоких плотностях анодного тока не может быть обусловлена закрытием части поверхности фазовым слоем этой окиси.

4. Измерена емкость железного электрода в переменном токе. В ходе первого процесса емкость электрода снижается почти в два раза, протекание второго процесса сопровождается появлением высокого максимума на кривой зависимости емкости от потенциала.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
2.VIII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Foerster, V. Herold, Z. Elektroch., **16**, 461, 1910.
2. Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис, Журн. физ. химии, **20**, 995, 1946; ДАН, 58, 1685, 1947.
3. Д. И. Лейкис, Диссертация, Ин-т физ. химии АН СССР, 1948.
4. Л. М. Елина, Диссертация, Институт физ. химии им. Л. Я. Карпова, 1951.
5. В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, **23**, 1095, 1949.
6. K. F. Bonhoeffer, H. Beinert, Z. Elektroch., **47**, 147, 441, 536, 1941.
7. P. Krassa, Zs. Elektroch., **15**, 490, 1909.
8. G. Grube, H. Gmelin, Z. Elektroch., **26**, 459, 1920; **33**, 390, 1927.
9. G. Grube и др., Z. Elektroch., 29, 17, 1923; **32**, 70, 178, 1926.
10. Е. В. Барелко, А. И. Зак, Б. Н. Кабанов, Труды Института физической химии АН СССР, вып. I, 112, Изд-во Академии наук СССР.
11. В. В. Лосев, Диссертация, Ин-т физ. химии АН СССР, 1951.
12. Л. В. Ванюкова, Б. Н. Кабанов, ДАН, **59**, 917, 1948.
13. И. Платонова, С. Левина, Журн. физ. химии, **21**, 331, 1947.
14. С. А. Розенцвейг, Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, **22**, 513, 1948.
15. С. Д. Левина, А. Орлов, ДАН, **83**, 115, 1952.
16. А. Г. Самарцев, Оксидные покрытия на металлах, 1944.
17. R. Scholder, Zs. angew. Chem., **49**, 255, 1936.
18. А. А. Раков, Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, **22**, 1390, 1948.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АЛЮМОКРЕМНЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

Г. К. Боресков, В. А. Дзисько и Н. П. Ясевич

Алюмокремневые катализаторы широко применяются в промышленности для проведения различных реакций превращения углеводородов. Благодаря технической важности этих катализаторов их исследованию посвящено большое число работ [1], в результате которых было установлено, что в то время как алюмокремневые смеси обладают высокой активностью, исходные компоненты катализаторов — окись алюминия и силикагель — почти неактивны [2,3]. Для объяснения этого предполагается, что реакции углеводородов протекают по кислотному механизму [4]. Высокая активность алюмокремневых смесей обусловлена образованием химического соединения — гидросиликата, обладающего свойствами сильной кислоты. Малая активность исходных веществ — окиси алюминия и силикагеля — объясняется тем, что они являются слишком слабыми кислотами.

С другой стороны, известно, что окись алюминия является весьма активным катализатором в отношении реакции дегидратации спиртов, для которой также предполагается кислотный механизм. В связи с этим представляло интерес исследовать активность и избирательность действия алюмокремневых катализаторов различного состава в отношении реакции разложения этилового спирта и сопоставить ее с активностью чистой окиси алюминия.

Если скорость реакции дегидратации определяется легкостью перехода протона от катализатора к реагирующему веществу, то и в этом случае так же, как и для реакции крекинга углеводородов, следовало ожидать, что активность алюмокремневых катализаторов будет значительно выше активности чистой окиси алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

В настоящей работе исследовались образцы алюмокремневых катализаторов, содержание окиси алюминия в которых варьировалось в широких пределах. Кроме того, были исследованы образец природной каолиновой глины и образец окиси алюминия.

Образцы алюмосиликатов готовились двумя способами: нанесением окиси алюминия путем пропитки прокаленного меловидного силикагеля раствором азотнокислого алюминия и осаждением. По первому способу образцы приготовляли следующим образом: к 10 см³ предварительно измельченного до нужного размера зерен силикагеля приливали 7 см³ (соответственно влагоемкости носителя) раствора азотнокислого алюминия, содержавшего заданное количество вещества. Препарат сушили и прокаливали в реакционной печи при температуре 360°. Этим методом были приготовлены образцы, содержавшие от 0,07 до 1,8% Al_2O_3. Образцы, содержавшие 30 и 46% Al_2O_3, готовились следующим образом: к навеске промытого сырого силикагеля (с известным содержанием SiO_2) приливали раствор азотнокислого алюминия, содержащий заданное количество вещества, и оставляли для пропитки на сутки. Смесь упаривали досуха, растирали с десятикратным против стехиометрии количеством раствора аммиака, суши-

ли, промывали, снова сушили и прокаливали 4 часа при 500°. Прокаленный порошок таблетировали. Рентгенограммы полученных образцов показали аморфную картину, линии $\gamma = Al_2O_3$ отсутствовали.

Образец природного алюмосиликата — каолиновой глины (9) — был подвергнут очистке от примесей катионов путем ионообмена с раствором хлористого аммония. Для этого глину обрабатывали 10% раствором хлористого аммония в течение суток с последующей тщательной отмывкой водой. Обработку повторяли два раза. Отмытый препарат сушили и прокаливали 4 часа при 500°.

Активную окись алюминия готовили осаждением аммиаком из раствора азотнокислой соли при постоянной концентрации водородных ионов.

Силикагель был приготовлен осаждением раствора силиката натрия раствором хлорного железа с последующей отмывкой кислотой, как это было описано ранее [5].

Характеристика химического состава и величины поверхности изученрых образцов показана в табл. 1.

Таблица 1

№ образцов	Содержание Al_2O_3, весов. %	Насыпной вес, г/см³	Величина поверхности, м²/г
5	0,07	0,28	360
1	0,36	0,28	350
2	0,9	0,28	340
3	1,8	0,28	330
6	30	0,41	255
7	46	0,50	290
9 (глина)	—	0,8	4,0
8	100	0,39	240
Силикагель	0	0,28	360

Определение величины поверхности образцов производилось в адсорбционной вакуумной установке с пружинными кварцевыми весами по адсорбции азота при —183°. Расчет величины поверхности производился по уравнению Б.Э.Т. [6].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Исследование каталитической активности образцов производилось в проточной установке с автоматической дозировкой спирта. Схема установки показана на рис. 1.

Дозирование спирта производилось при помощи градуированной бюретки *1*, работающей под давлением азота. Скорость вытекания спирта определялась высотой столба жидкости в маностате *5* и диаметром капилляра *2*. Испарителем служила стеклянная трубка *3*, обогреваемая извне нихромовой проволокой. Контактный аппарат *4* был изготовлен из кварца. В нижней части его находилась сетка из кварцевых нитей, на которой помещался катализатор. По оси контактного аппарата проходила тонкая кварцевая трубка, служившая чехлом для термопары. Помещенная в этот чехол термопара могла передвигаться по всей высоте слоя катализатора. Температура измерялась как внутри слоя катализатора, так и вне его, для чего служила вторая термопара, помещенная вне аппарата примерно в средине слоя катализатора. Во избежание неизотермичности катализатор разбавляли кварцем до объема 10 см³.

Предварительный подогрев паров спирта осуществлялся в кварцевом змеевике. Контактный аппарат помещался в трубчатой печи *6*. После контактного аппарата пары непрореагировавшего спирта и продукты реакции поступали в змеевиковый холодильник *7*, откуда конденсат стекал в приемник *8*. Несконденсировавшиеся пары и этилен проходили через ловушки *9*, *10*, и *11*, охлаждаемые льдом и твердой углекислотой, и уходили в атмосферу. Объем выделившегося этилена (после вымораживания паров эфира) измеряли в аспираторе *12*, наполненном насыщенным раствором хлористого натрия. Отбор проб для определения непрореагировавшего спирта и эфира производили следующим образом: к приемнику *8* на пробке присоединяли ловушку, которая резиновой трубкой была соединена с двумя такими же ловушками. Первая охлаждалась льдом, вторая и третья — твердой углекислотой со спиртом. Как показали предварительные опыты, при такой системе имела место полная конденсация паров спирта и эфира.

В конденсате определяли содержание этилового спирта и диэтилового эфира.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ОБРАЗЦОВ НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Активность катализаторов характеризовали обратной величиной времени соприкосновения, необходимого для достижения 30% разложения спирта. Как известно, эта величина пропорциональна константе скорости

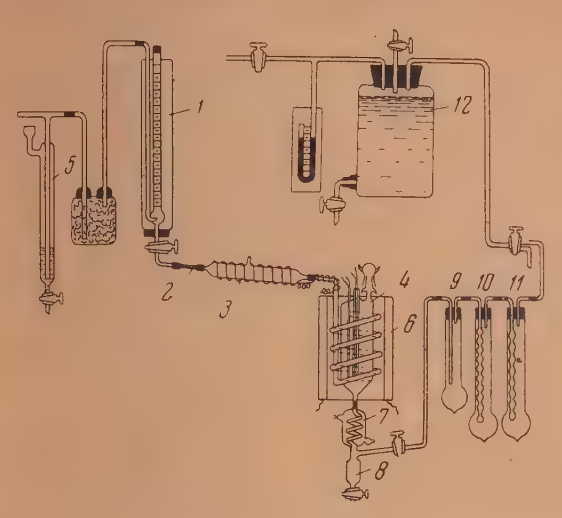


Рис. 1. Схема установки

реакции и может быть использована для характеристики скорости процесса. Каталитическую активность образцов исследовали при 360°. При этой температуре равновесие позволяет достичь полного разложения спирта [7].

Для того чтобы выяснить, не имеет ли места диффузионное торможение, было проверено влияние размера зерен на активность. Оказалось, что при уменьшении зерен катализатора, начиная с 0,5 мм, скорость реакции не изменяется, что указывает на протекание процесса в кинетической области. Поэтому при исследовании каталитической активности все образцы измельчались до размера зерен 0,5—0,25 мм.

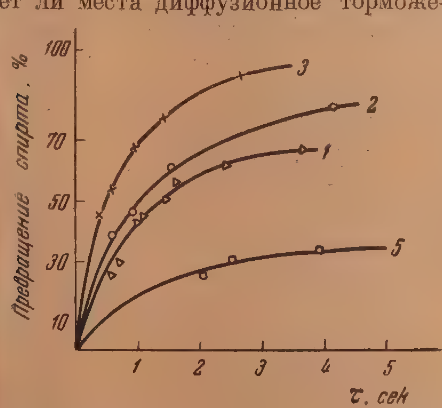


Рис. 2. Влияние времени соприкосновения на степень разложения спирта на образцах 1, 2, 3 и 5

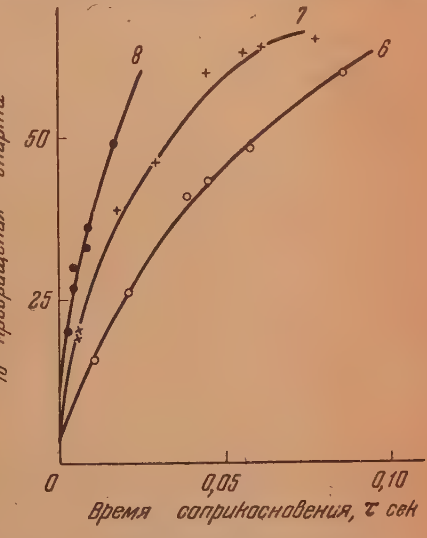


Рис. 3. Влияние времени соприкосновения на степень разложения спирта на образцах 6, 7 и 8

Полученные результаты показаны на рис. 2 и 3 и в табл. 2.

Таблица 2

Влияние состава алюмокремневых катализаторов на их каталитическую активность при 360°

№ образцов	Содержание Al_2O_3 весов. %	Степень заполнения поверхности атомами алюминия	Число атомов алюминия на поверхности 1 мл катализатора	τ 30%	$k=1/\tau$	Активность, отнесенная к 1 атому Al на поверхности $K/N\cdot10^{19}$
5	0,07	$1,8\cdot10^{-3}$	$0,24\cdot10^{19}$	2,9	0,35	1,45
1	0,36	$9,3\cdot10^{-3}$	$1,2\cdot10^{19}$	0,65	1,54	1,28
2	0,9	$2,4\cdot10^{-2}$	$3,0\cdot10^{19}$	0,4	2,5	0,84
3	1,8	$5,1\cdot10^{-2}$	$6,0\cdot10^{19}$	0,2	5,0	0,94
6	30	0,33	$4,7\cdot10^{20}$	0,024	41,7	0,89
7	46	0,5	$10,04\cdot10^{20}$	0,012	83,5	0,83
9(глина)	46	0,5	$2,0\cdot10^{19}$	0,45	2,22	1,11
8	100	1,0	$1,2\cdot10^{21}$	0,0055	182,0	1,52

Табл. 2 показывает, что с увеличением содержания окиси алюминия в катализаторе активность образцов непрерывно возрастает. Максимума активности ни при каком составе не наблюдается. Аналогичные результаты были получены в работах М. А. Романчук, В. И. Саввушкиной и А. В. Фроста [8], а также К. В. Топчиевой и К. Юн-Пина [9], которые нашли, что по мере увеличения содержания окиси алюминия в катализаторе степень разложения спирта возрастает.

Для сравнения каталитической активности алюмокремневых образцов различного состава с чистой окисью алюминия была вычислена константа скорости, отнесенная к атому алюминия на поверхности. В случае образцов, полученных пропиткой силикагеля, предполагалось, что все атомы алюминия находятся на поверхности в виде моноатомарного слоя. В случае образцов 6,7 и 9 предполагалось, что доля поверхности, занятая атомами алюминия, пропорциональна атомарному содержанию его. Количество атомов алюминия на поверхности чистой окиси алюминия вычислялось из предположения, что каталитически активная группа — AlO — занимает площадку 8 Å², как это следует из размера элементарной ячейки γ-Al_2O_3.

Результаты вычисления активности, отнесенной к одному атому алюминия на поверхности, показаны в последнем столбце табл. 2.

Как видно из таблицы, несмотря на то, что общая активность изменялась более чем в 500 раз, активность, отнесенная к одному атому на поверхности, изменяется мало, менее чем в 2 раза.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ ИХ ДЕЙСТВИЯ

Большой интерес представляло исследование влияния состава катализаторов на избирательность их действия в отношении эфиро-этиленового разложения. Была исследована избирательность действия образца 1, содержавшего 0,36% Al_2O_3 и чистой окиси алюминия. Результаты опытов показаны на рис. 4, где на оси ординат отложены молярные выходы эфира, а на оси абсцисс — степень разложения спирта. График показывает, что выход эфира на окиси алюминия значительно выше, чем на алюмокремневом катализаторе. Так, например, при 50% разложения спирта выход эфира составляет 56%, а на алюмокремневом катализаторе только 26%. Это показывает, что, хотя скорость разложения спирта, т. е. превра-

щения его в эфир одинакова для окиси алюминия и алюмокремневых катализаторов, скорость дальнейшего превращения эфира в этилен на окиси алюминия меньше, чем на алюмокремневом катализаторе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенное исследование показало, что:

1. Общая активность алюмокремневых катализаторов для процесса разложения спирта по мере увеличения концентрации окиси алюминия в катализаторе монотонно растет. Максимума общей активности не обнаружено.

2. Активность, отнесенная к атому алюминия на поверхности, для всех исследованных образцов приблизительно одинакова и практически не зависит ни от концентрации Al_2O_3 в катализаторе, ни от способа получения.

Избирательность действия алюмокремневого катализатора отличается от такой чистой окиси алюминия более высоким выходом этилена.

Эти результаты показывают, что при дегидратации спирта имеет место иная зависимость активности от состава алюмокремневых катализаторов, нежели при крекинге, изомеризации и других превращениях углеводородов. Как уже было упомянуто, для этих реакций имеет место значительное различие в активности алюмосиликатных катализаторов и чистой окиси алюминия, кроме того, наблюдается резкий максимум общей активности для образцов, содержащих 30% Al_2O_3 [2].

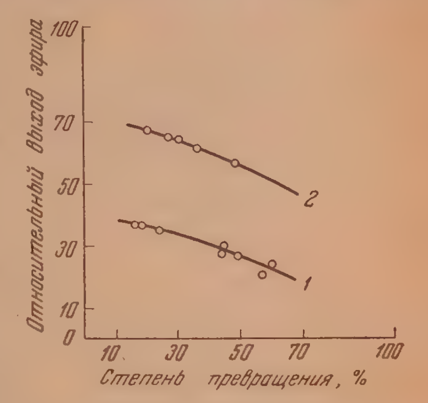


Рис. 4. Выход эфира: кривая *1* — на алюмокремневом катализаторе и кривая *2* — на окиси алюминия

Рассмотрим возможный механизм разложения этилового спирта на «кислом» катализаторе. Протекающие при этом процессы могут быть представлены следующими уравнениями:

$$C_2H_5OH + HK \rightleftarrows C_2H_5OH_2^+ + K^-, \quad (1)$$

$$C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5OH \rightleftarrows (C_2H_5)_2OH^+ + H_2O, \quad (2)$$

$$(C_2H_5)_2OH^+ + K^- \rightleftarrows \begin{cases} (C_2H_5)_2O + HK & (3) \\ C_2H_4 + C_2H_5OH_2^+ & (4) \end{cases}$$

В этой схеме первым этапом процесса является образование иона этоксония за счет протона катализатора. Скорость этого этапа должна быть тем больше, чем сильнее кислота. Если бы скорость суммарного процесса определялась скоростью присоединения протона к молекуле спирта (как это предполагается для реакций углеводородов), то алюмокремневые катализаторы должны были быть более активными, чем окись алюминия.

Обнаруженное в настоящей работе отсутствие заметного различия в активности алюмокремневых катализаторов и чистой окиси алюминия можно объяснить тем, что скорость разложения спирта определяется не скоростью перехода протона от катализатора к реагирующему веществу, а одной из последующих реакций. Это вполне возможно ввиду большей основности спирта в сравнении с углеводородами.

Возможно также, что промежуточное взаимодействие спирта с катализатором не ограничивается переходом протона, и поэтому скорость не определяется однозначно кислотностью катализатора.

ВЫВОДЫ

Исследовалось влияние состава алюмокремневых катализаторов на их активность и избирательность действия в процессе разложения этилового спирта. Установлено, что:

1. По мере увеличения содержания Al_2O_3 в катализаторе, активность монотонно возрастает.

2. Активность, отнесенная к одному атому алюминия на поверхности, для всех исследованных образцов приблизительно одинакова и практически не зависит ни от концентрации Al_2O_3 в катализаторе, ни от способа его получения.

3. Избирательность действия алюмокремневого катализатора отличается от таковой чистой окиси алюминия более высоким выходом этилена.

4. Зависимость активности алюмокремневых катализаторов от содержания Al_2O_3 и соответственно кислотности в отношении разложения этилового спирта резко отличается от таковой для процесса крекинга углеводородов. Это показывает, что каталитическая активность в отношении реакции разложения спирта не является однозначной функцией кислотности катализатора.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
18.VIII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Баллод и К. В. Топчиева, Усп. химии, **20**, 161, 1951.
2. К. В. Топчиева, ДАН, **80**, 635, 1951.
3. Ch. L. Thomas, Ind. Eng. Chem., **41**, 2564, 1949. M. W. Tamele, Disc. Farad. Soc., N 8, 270, 1950.
4. B. S. Greensfeelder, H. Voge u. G. M. Goode, Ind. Eng. Chem., **41** 2573 1949.
5. Г. К. Боресков, М. С. Борисова, В. А. Дзисько, Журн. физ. химии, **22**, 1948.
6. S. Brunauer, P. H. Emmett u. E. Teller, Journ. Amer. Chem. Soc **60**, 306, 1938.
7. F. H. H. Valentin, Journ. Chem. Soc. London, 498, 1950.
8. М. А. Романчук, В. И. Саввушкина и А. В. Фрост, Вестник МГУ № 12, 121, 1947.
9. К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, Вестник МГУ, № 12, 39, 1952.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСЛОВ МЕДИ ГРАФИТОМ

Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров и Н. М. Стафеева

Восстановление окислов металлов твердым восстановителем исследовано совершенно недостаточно, и пока нет еще необходимых данных для обоснования механизма процесса при так называемом прямом восстановлении.

Бауклo с сотрудниками [1] и ряд других исследователей допускают, что окисел реагирует непосредственно с углеродом, который диффундирует к поверхности окисла через все увеличивающийся слой продукта реакции. Такое представление было подвергнуто критике в работах А. А. Байкова и А. С. Тумарева [2] и позднее О. А. Есина и П. В. Гельда [3]. Последние показали, что коэффициент диффузии углерода через слой продукта реакции на много меньше константы скорости прямого восстановления. Кроме того, диффузией углерода нельзя объяснить восстановление окислов таких металлов, которые практически не растворяют углерод (например медь).

Не вдаваясь в детализацию механизма процесса восстановления окислов меди углеродом, авторы диффузионной теории считают, что реакция между углеродом и окислами меди происходит путем обновления поверхности. Подтверждением высказанного представления может служить, по мнению авторов, то, что восстановление окислов меди не подчиняется выведенным ими диффузионным уравнениям и не достигается 100% восстановления. Однако приведенный авторами экспериментальный материал не подтверждает последнего вывода, так как для CuO 100% восстановление достигается при 750°, а для Cu_2O примерно 95% восстановления достигается при 700°.

Более распространенной является точка зрения А. А. Байкова [4], Н. А. Соколова [5], М. А. Павлова [6] и других авторов, согласно которой восстановление окислов металлов твердым углеродом осуществляется в две стадии при посредстве окиси углерода:

$$MeO + CO = Me + CO_2,$$

$$C + CO_2 = 2CO.$$

П. В. Гельд с сотрудниками [7] показали, что энергии активации реакций восстановления окисей хрома, цинка и закиси марганца графитом в вакууме близки между собою и с энергией активации для реакции газификации графита углекислотой. Отсюда авторы сделали вывод, что при восстановлении окислов различных металлов в вакууме скорость процесса определяется одной и той же медленной стадией — реакцией газификации графита углекислотой. К аналогичному заключению пришли Д. Н. Клушин и Д. М. Чижиков в работе по восстановлению окиси цинка углем в токе азота [8].

Указанные выводы основаны на экспериментальном материале по восстановлению трудновосстановимых окислов. Остается неясным, как протекает восстановление окислов при низких температурах, при которых скорость взаимодействия CO_2 с углеродом очень мала. С целью выяснения специфики восстановления твердым углеродом при низких температурах проведено исследование кинетики восстановления окислов меди графитом.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Опыты проводились с чистыми окислами меди, методика получения которых описана в нашей работе [9]. Тонкий порошок графита, полученный раздроблением ачесоновских электродов, прокаливался вначале без доступа воздуха при температуре 1500°, а затем при 1100° обезгаживался в высоком вакууме. Непосредственно перед проведением измерений определялись путем холостых опытов поправки на газовыделение отдельно для навески окислов и графита в исследуемой области температур с целью контроля хорошего обезгаживания исходных реагентов.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Опыты по восстановлению окислов меди графитом проводились в вакуумной аппаратуре, схематично показанной на рис. 1. Предварительными опытами установлено, что для начала реакции необходим тесный контакт между твердыми фазами. Для исследования брался 1 г окисла, трехкратное (против необходимого для полного восстановления) количество графита, и порошки тщательно перемешивались растиранием в агатовой ступке. Приготовленная для исследования смесь насыпалась в лодочку, которая помещалась в реакционную кварцевую пробирку. Затем аппаратура очень осторожно откачивалась, и производилось обезгаживание до достижения вакуума порядка 10^{-5} мм рт. ст. После этого на лодочку с навеской надвигалась печь, предварительно нагретая до температуры опыта.

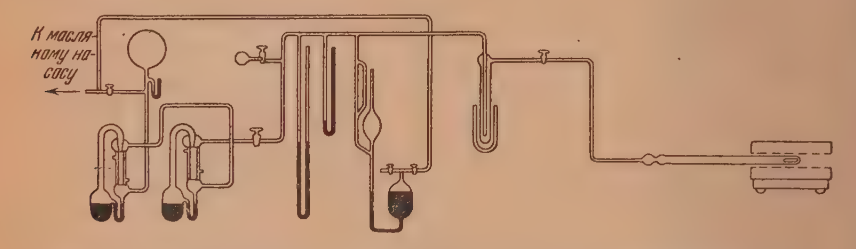


Рис. 1. Схема аппаратуры для изучения скоростей восстановления окислов металлов твердым углеродом в вакууме

В исследованной области температур проводились параллельно опыты с постоянной откачкой газообразных продуктов реакции и без откачки, т. е. с накоплением газообразных продуктов в реакционном пространстве. В первой серии опытов откачиваемый газ проходил через ловушку, погруженную в жидкий азот, в которой вымораживалась углекислота. Через определенные промежутки времени опыт прерывался, и сконденсировавшийся в ловушке газ размораживался в известном объеме. О скорости реакции судилось по количеству образовавшегося углекислого газа. Во второй серии опытов газообразный продукт во время опыта накапливался в замкнутой системе, и, зная объем системы, по изменению давления через определенные промежутки времени подсчитывали скорости восстановления.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Восстановление окислов меди графитом начинается при температурах, более высоких, чем восстановление этих окислов газообразными восстановителями [10]. Начало реакции экспериментально улавливается при 500° для CuO и при 600° для Cu_2O, но скорости еще очень малы. Кинетическую картину удалось заснять в температурной области 550—750° для CuO и 650—800° для Cu_2O.

Результаты опытов по восстановлению CuO и Cu_2O графитом при разных температурах как при откачке, так и при накоплении газообразного продукта реакции представлены на рис. 2 и 3, где по оси абсцисс отложен процент восстановления, а по оси ординат — скорость реакции, выраженная в граммах кислорода, отнятого от окисла за 1 мин. Как видно из рисунков, в области низких температур кинетические кривые имеют автокаталитический характер, а при 800° и выше, когда скорость реакции велика, начало реакции экспериментально не улавливается, и удается измерить скорость только на спаде кривой. Методика проведения опытов в вакууме

разрешала делать замер не чаще чем через 15 мин., а при больших скоростях за это время реакция переходит через максимум, после чего скорость реакции при всех температурах резко падает. Поэтому автокаталитическое развитие реакции восстановления окислов меди в вакууме улавливается только при низких температурах.

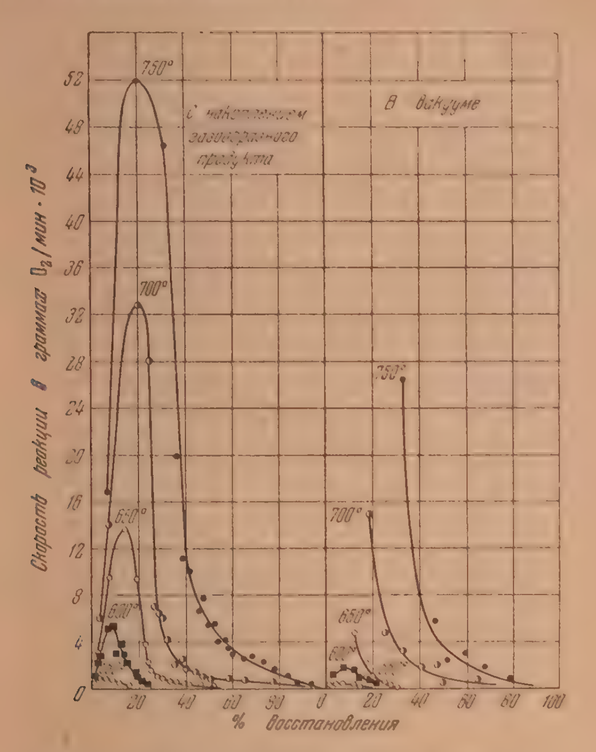


Рис. 2. Скорость восстановления окиси меди графитом при разных температурах в вакууме и при накоплении газообразного продукта реакции

Во всех случаях реакция продолжает развиваться при большом разделяющем слое продукта реакции, и при высоких температурах процент восстановления достигает 95—98%, причем реакция идет с образованием только углекислого газа. Процент восстановления, вычисленный по количеству образовавшегося углекислого газа, совпадал с процентом превращения, вычисленным по потере в весе твердых фаз, что указывает на отсутствие окиси углерода в газообразных продуктах реакции. Это подтверждается также тем, что газообразная фаза полностью вымораживалась в ловушке, погруженной в жидкий азот. Только при восстановлении CuO в вакууме при температурах выше 700° было отмечено небольшое выделение (1,5—3,0%) невымораживающегося газа. Вполне вероятно, что в глубоком вакууме имеет место частичная диссоциация CuO.

На рис. 4 сопоставлены скорости восстановления CuO и Cu_2O графитом при одной выбранной температуре (700°). Из рисунка видно, что как в вакууме, так и в присутствие газообразных продуктов реакции CuO восстанавливается значительно быстрее, чем Cu_2O. В предыдущей работе [10] нами уже отмечалось различное поведение окислов меди при восстановлении газообразными восстановителями, причем скорость восстановления CuO окисью углерода значительно выше скорости восстановления Cu_2O тем же восстановителем. Кинетическая картина, полученная при

восстановлении твердым восстановителем, такая же, как при восстановлении окислов меди окисью углерода.

При сравнении скоростей восстановления в вакууме и в присутствие газообразных продуктов реакции оказалось, что опыты, проведенные с накоплением CO_2 в газовой фазе, протекают быстрее, чем при откачке газообразных продуктов. Это указывает на то, что газовая фаза играет существенную роль при прямом восстановлении.

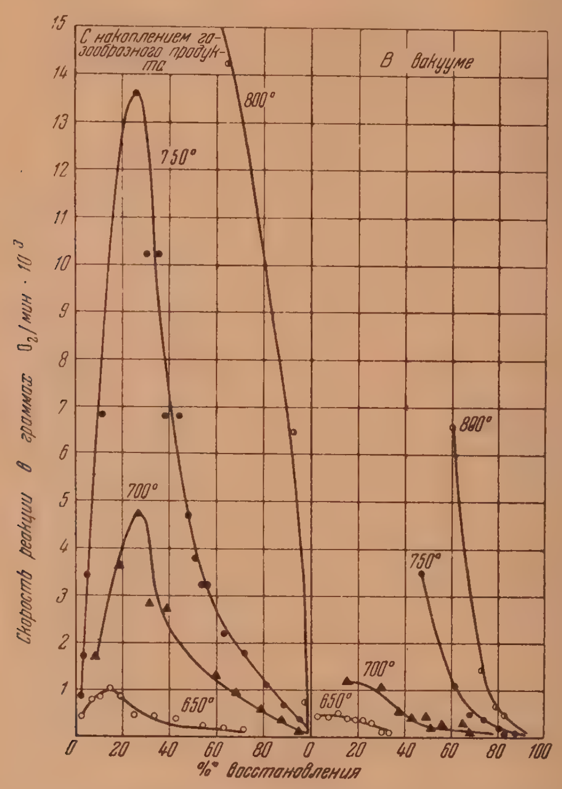


Рис. 3. Скорость восстановления закиси меди графитом при разных температурах в вакууме и при накоплении газообразного продукта реакции

С целью выяснения влияния CO_2 были проведены опыты по восстановлению CuO и Cu_2O графитом при разных давлениях CO_2, заранее впущенного в систему (рис. 5). Сопоставление изменения процента восстановления со временем для CuO и Cu_2O графитом в вакууме, а также в присутствие только CO_2, образующейся в результате реакции, или когда перед началом опыта извне впускался углекислый газ до определенного давления, показывает, что в присутствии газообразных продуктов реакции скорость восстановления больше, чем при их тщательной откачке, но дальнейшее увеличение давления CO_2 мало эффективно.

Специальными опытами установлено, что для начала реакции необходим тесный контакт между окислом и графитом. В тех же случаях, когда исходные вещества не перемешивались, а помещались рядом, взаимодействия твердых фаз не наблюдается ни в присутствии, ни в отсутствие CO_2. Однако восстановление протекает почти до конца (~95%), если окисел, тесно перемешанный с графитом, предварительно восстанавливался при 700° до определенного процента (~50%), причем газообразный продукт

дательно откачивался на холоду перед возобновлением опыта. Следо-
ательно, предварительное восстановление, нарушающее контакт между
кислом и восстановителем, не препятствует дальнейшему развитию реак-
ии.

Большая адсорбционная способность угля позволяет объяснить раз-
итие процесса восстановления в начальной стадии. В работах Н. А. Ши-
ова с сотрудниками [11], а также Рида и Уиллера [12], А. Н. Фрум-
ина [13] и др. имеются указания на то, что при адсорбции кислорода
а угле наблюдаются различные формы связи кислорода. Эти углерод-
ислородные комплексы по прочности приближаются к обычным хими-
еским соединениям, при разрушении которых получаются CO_2 и CO.

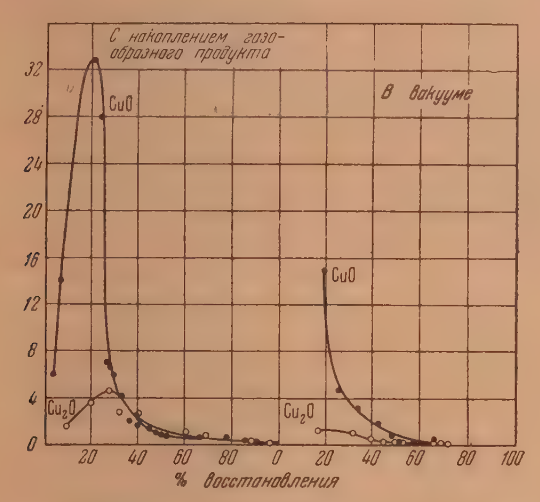


Рис. 4. Скорость восстановления CuO и Cu_2O графитом при 700° С

Согласно представлению о существовании углерод-кислородных ком-
лексов механизм восстановления окислов твердым углеродом можно
едставить следующим образом. Для начала реакции, как уже отмеча-
сь выше, необходим тесный контакт между реагирующими веществами.
ри подготовке смеси окисла и графита совместным дли-
тельным растиранием на воздухе происходит адсорбция кислорода,
торый не удаляется при откачке, а остается на поверхности угля в виде
лерод-кислородных комплексов. Взаимодействия, связанные с разру-
нием одних комплексов и образованием других, дают первые порции
зообразных продуктов, которые при откачке даже высоковакуумными
сосами присутствуют в количестве, достаточном для развития последую-
х реакций, заключающихся в восстановлении окиси металла и регене-
ции окиси углерода. Протекание последних приводит к некоторому по-
шению давления газовой фазы в реакционном объеме, зависящему от
орости откачки. Даже в опытах с постоянной откачкой не удается
хранить устойчивый вакуум во время протекания реакции, и давление
выходе из реакционной части аппаратуры колеблется от 10^{-3} до сотых
десятых долей миллиметра, а в реакционной зоне, возможно, даже до
скольких миллиметров. С повышением же давления ускоряется реакция
аимодействия, $CO_2 + C$, поставляющая больше CO для реакции восста-
вления окисла.

Из идентичности кинетической картины, полученной при восстано-
нии окислов меди твердым и газообразным восстановителями (автоката-
тическое развитие процесса, связанное с развитием реакционной по-

верхности), можно заключить, что восстановление протекает при посредстве окиси углерода, которая образуется при взаимодействии CO_2 с графитом.

Однако имеет место и существенное различие между восстановлением окислов меди газообразным и твердым восстановителями. Кажущаяся энергия активации при восстановлении окислов меди окисью углерода равна 10—11 ккал/моль, тогда как при восстановлении графитом она зна-

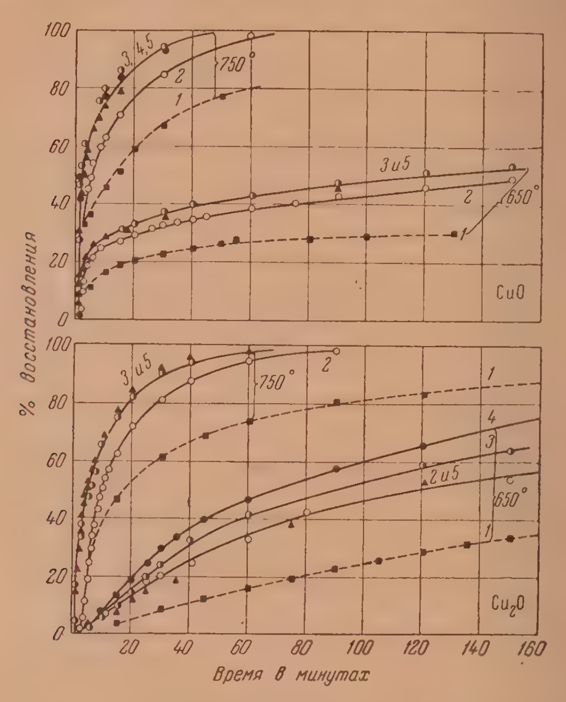


Рис. 5. Изменение процента восстановления CuO и Cu_2O со временем при разных температурах и давлениях углекислого газа. ▲ — вакуум; ⊙ — с накоплением газообразного продукта; ◑ — начальное давление CO_2 100 мм рт. ст.; ● — начальное давление CO_2 200 мм рт. ст.; ○ — начальное давление CO_2 300 мм рт. ст.

чительно больше. По данным рис. 2 и 3 значения ее определены в пределах 40—45 ккал/моль для небольших процентов восстановления. Указанное значение кажущейся энергии активации восстановления близко к энергии активации реакции газификации графита углекислотой (42—45 ккал/моль) [14]. Отсюда наиболее медленной стадией процесса восстановления является взаимодействие CO_2 с углем.

Проведенные нами опыты по взаимодействию примененного графита с углекислым газом показали, что при температурах до 800° реакция $C + CO_2 = 2\,CO$ идет с незначительной скоростью даже при больших давлениях CO_2 (400—500 мм рт. ст.).

Кинетика взаимодействия CO_2 с углем изучалась многими исследователями при разных температурах и давлениях. А. Ф. Семечкова и Д. А. Франк-Каменецкий [15] исследовали кинетику реакции $CO_2 + C = 2\,CO$ при температурах 600—900° и давлениях 50—200 мм рт. ст. В приведенной работе так же, как и в исследованиях указанной реакции других авторов, большое внимание уделено вопросу влияния минеральных примесей на скорость этой реакции [15—17]. Можно считать установленным, что окислы щелочны

и щелочноземельных металлов, железа, марганца, меди, никеля и других ускоряют восстановление углекислоты углем. Таким образом при восстановлении окислов меди графитом в исследованной нами области температур вполне возможно ускорение реакции взаимодействия CO_2 с графитом, которая в отсутствие катализатора протекает чрезвычайно медленно.

Другим подтверждением того, что именно реакция между CO_2 и C является поставщиком окиси углерода, за счет которой происходит восстановление окислов меди, является отмеченное в наших опытах увеличение скорости реакции при переходе от вакуума порядка 10^{-3} до более высокого давления CO_2.

По данным разных авторов [15, 18] при средних давлениях (десятки и сотни миллиметров рт. ст.) порядок реакции $CO_2 + C$ меняется с давлением CO_2 и температурой от нулевого до первого, в то время как в глубоком вакууме установлен нулевой порядок реакции [19]. Таким образом восстановление окислов меди графитом протекает при посредстве окиси углерода, и механизм восстановления легко и трудно восстановимых окислов металлов одинаков.

Рентгеноструктурное исследование природы твердых фаз и дальнейшее изучение кинетики восстановления различных окислов металлов твердым восстановителем углубят познания механизма прямого восстановления.

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование скоростей восстановления CuO и Cu_2O графитом в вакууме и в присутствии газообразных продуктов реакции.

2. Показано, что в исследованной области температур восстановление CuO и Cu_2O протекает автокаталитически с хорошо выраженным максимумом даже в вакууме. Сходство кинетических кривых по восстановлению твердым углеродом и газообразной окисью углерода указывает на то, что восстановление протекает за счет окиси углерода.

3. Установлено, что продуктом реакции при восстановлении окислов меди является чистая углекислота.

4. Скорость восстановления окислов меди графитом в присутствии газообразного продукта реакции выше, чем в вакууме, что также указывает на участие газовой фазы в процессе восстановления.

5. Кажущаяся энергия активации для CuO и Cu_2O определена равной ...—45 ккал/моль, т. е. она значительно больше, чем при восстановлении окисью углерода (10—11 ккал/моль), и близка к значению энергии активации реакции взаимодействия углекислоты с графитом.

6. Показано, что процесс восстановления окислов меди твердым восстановителем состоит из двух протекающих реакций: реакции восстановления окисла окисью углерода и реакции взаимодействия образовавшейся CO_2 с графитом, причем реакция регенерации окиси углерода протекает с меньшей скоростью.

Уральский филиал Академии наук СССР
Институт химии и металлургии
Свердловск

Поступила
23.VIII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Baukloh u. R. Durrer, Stahl u. Eisen, 51, 644, 1931. W. Baukloh u. T. Springorum, Zs. anorg. u. allg. Chem., 230, 315, 1937.
2. А. А. Байков и А. С. Тумарев, Изв. АН СССР, ОТН, № 1, 25, 1937.
3. О. А. Есин и П. В. Гельд, Успехи химии, 18, 658, 1949.
4. А. А. Байков, Металлург, № 3, 5, 1926.
5. И. А. Соколов, Доменный процесс, ОНТИ, 1938, стр. 32.
6. М. А. Павлов, Металлургия чугуна, ч. 2, Доменный процесс ГОНТИ, 1945.
7. П. В. Гельд, В. Г. Власов и Н. Н. Серебренников, Журн. прикл. химии, 25, 121, 1952.

8. Д. Н. Клушин и Д. М. Чижиков, Обогащение и металлургия цветных металлов, сборник № 8 Гинцветмета, Металлургиздат, 1953, стр. 34.
9. Е. П. Татиевская и Г. И. Чуфаров, Изв. АН СССР, ОТН, № 7, 1005, 1946.
10. Е. П. Татиевская, М. Г. Журавлева и Г. И. Чуфаров, Изв. АН СССР, ОТН, № 8, 1235, 1949.
11. Н. А. Шилов и К. В. Чмутов, Zs. phys. Chem. A, **133**, 188, 1928; Н. А. Шилов, Е. Г. Шатуновская и К. В. Чмутов, Zs. phys. Chem. A, **150**, 31, 1930.
12. T. Rhead a. R. Wheeler, Journ. Chem. Soc. L., **103**, 461, 1913.
13. А. Н. Фрумкин, Успехи химии, **18**, 9, 1949.
14. А. С. Предводителев, Л. Н. Хитрин, О. А. Цуханова и др., Горение угля, Изд-во АН СССР, 1949.
15. А. Ф. Семечкова и Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. физ. химии, **14**, 291, 1940.
16. О. А. Есин и П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, Металлургиздат, ч. I, стр. 161, 1950.
17. F. J. Long a. K. W. Sykes, Proc. Roy. Soc., A, **215**, 1120, 100, 1952.
18. В. С. Альтшулер и З. Ф. Чуханов, ДАН, **28**, 707, 1940.
19. L. Meyer, Trans. Farad. oc., **34**, 1056, 1938.

)Б ОШИБКЕ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ СВЯЗАН-ІОЙ ТЕРМИЧЕСКИМ РАСШИРЕНИЕМ ПЛАТИНОВЫХ ШАРИКОВ ТОРЗИОННЫХ ВИСКОЗИМЕТРОВ

В. Т. Славянский и Н. Г. Гуткина

Задачей настоящей работы было определение величины погрешности, озникающей при измерении вязкости жидкостей торзионным вискозимет-ом при высоких температурах вследствие термического расширения пла-инового шарика подвесной системы вискозиметра.

Принцип работы торзионных вискозиметров основан на измерении тормозящего илия, которое испытывает тело, вращающееся в исследуемой жидкости. В настоя-ей статье рассматривается случай вращения шарика со стержнем, подвешенным на другой проволоке (рис. 1), как это имеет место в вискозиметре ГОИ. Тормозящее илие в этом приборе определяется по углу закручивания проволоки, на которой под-шен платиновый шарик.

Градуировка вискозиметра обычно производится при комнатных и близких к мнатной температурах, измерения же вязкости, например, расплавленных стекол оизводятся при температурах 600—1400°. При этом угол закручивания подвесной стемы вискозиметра из-за термического расширения платинового шарика возрастает і некоторую величину в соответствии с увеличением диаметра шарика.

В работах некоторых авторов по измерению вязкости расплавленных стекол при-иженно учитывается величина поправки из-за термического расширения. Гейдкамп Эндель [1] оценивают величину погрешности из-за термического расширения в 1,3%. рук [2] дает величину 1,12%. Детального исследования вопроса о влиянии терми-ского расширения на величину погрешности, повидимому, в этих работах не прово-лось.

Для установления величины погрешности, возникающей при терми-еском расширении платинового шарика вискозиметра при высоких тем-эратурах, нами были проведены из-ерения угла закручивания подвесной роволоки диаметром 0,45 мм и дли-ю 400 мм в 60% растворе канифоли трансформаторном масле с шари-ами различных диаметров, равными 2,5; 14,8; 16,1; 17,3 мм, в цилиндре иаметром 40 мм. Из полученных дан-ых можно найти зависимость, харак-ризующую увеличение угла закру-вания из-за термического расши-ния платинового шарика.

Таблица

Вязкость жидкости в пуазах	Диаметр шарика в см	Угол закручивания
98	1,73	13,2
98	1,61	9,9
98	1,48	8,0
977	1,73	139,5
977	1,61	107,0
977	1,48	80,3
977	1,25	49,5

Определения производились при ух значениях вязкости: 98 пуаз и 25,0° С и 977 пуаз при 10,1° С. Скорость вращения подвесной системы вна 5 об/мин. Полученные результаты приведены в таблице.

Из данных табл. 1 было найдено относительное увеличение угла за-учивания, соответствующее увеличению угла закручивания из-за терми-ского расширения платинового шарика при нагревании. Эта величина ла также определена расчетным путем. Для этого были использованы рмулы Бриллуэна [3] и методы вычисления, применявшиеся А. Д. Со-льским [4].

В случае вращения коаксиально расположенных шаров с заключенной между ними исследуемой жидкостью момент, обусловленный вязким сопротивлением, равен

$$M_1 = 8\pi \frac{r^3R^3}{R^3 - r^3}\eta\omega = K_1\eta. \quad (1)$$

В нашем случае (рис. 1) мы имеем вращение шара в цилиндре; мы предполагаем, что формулой (1) можно будет пользоваться и в данном случае. Момент вращения коаксиально расположенных цилиндров равен

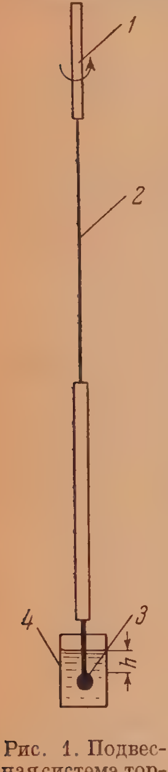


Рис. 1. Подвесная система торзионного вискозиметра. 1 — ось вискозиметра; 2 — упругая проволока; 3 — платиновый шарик; 4 — тигель с расплавом

$$M_2 = 4\pi h \frac{a^2b^2}{b^2 - a^2}\eta\omega = K_2\eta. \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) приняты следующие обозначения: r и R — радиусы шара и цилиндра в сантиметрах; η — вязкость жидкости в пуазах; ω — угловая скорость вращения в радианах в секунду, равная $2\pi n/60$; n — скорость вращения в об/мин, h — высота цилиндра в сантиметрах; a и b — радиусы цилиндров в сантиметрах.

Момент закручивания проволоки, на которой подвешивается вращающаяся часть прибора, в нашем случае шар, жестко скрепленный со стержнем — цилиндром (рис. 1), равен

$$M_3 = \frac{E_{кр} I_p \varphi'}{l} = K_3\varphi', \quad (3)$$

где $E_{кр}$ — модуль упругости скручивания I_p — полярный момент

$$I_p = \frac{\pi d^4}{32}, \quad (4)$$

d — диаметр проволоки в сантиметрах; l — длина проволоки в сантиметрах; φ' — угол закручивания проволоки в радианах, равный $\varphi^0 2\pi/360$, где φ^0 — угол закручивания в градусах.

В момент равновесия

$$M_1 + M_2 = M_3 \quad (5)$$

или

$$K_1\eta + K_2\eta = K_3\varphi^0,$$

$$\eta = \frac{K_3}{K_1 + K_2}\varphi^0 = K\varphi^0. \quad (7)$$

Подставив все значения, получим константу K прибора, связывающую вязкость с углом закручивания проволоки, в следующем виде:

$$K = \frac{E_{кр}d^4}{30700\left(\frac{ha^2b^2}{b^2 - a^2} + \frac{2r^3R^3}{R^3 - r^3}\right)n}. \quad (8)$$

В нашем случае $E_{кр} = 4{,}5 \cdot 10^{11}$ дин/см²; $d = 0{,}045$ см; $a = 0{,}2$ см; $b = 2{,}0$ см; $R = 2{,}0$ см; $n = 50$ об/мин; h — глубина погружения в жидкость платинового стержня, на котором укреплен шарик. Эта величина зависит от диаметра шарика, так как высота столба вязкой жидкости при опущенном в нее шарике оставалась равной 4,0 см, а шарик находился на расстоянии в 1,0 см от дна сосуда (тигля); r — радиус плати-

нового шарика. При высоких температурах радиус шарика определяется с учетом коэффициента термического расширения платины.

Значения константы K, вычисленные по уравнению (8) и найденные экспериментально (из данных табл. 1), приведены на рис. 2.

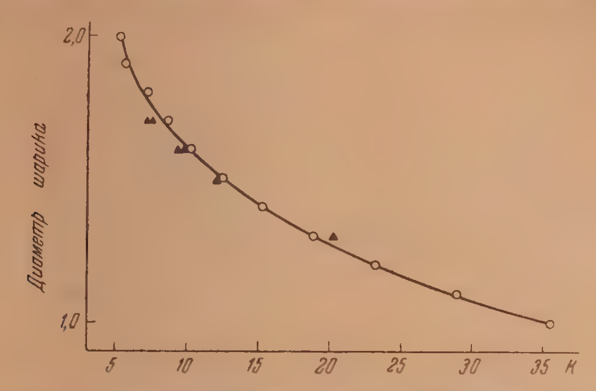


Рис. 2. Влияние диаметра шарика на величину константы K для подвесной проволоки, диаметр 0,45 мм, длина 400 мм

Из графика видно, что экспериментальные и расчетные значения константы очень близки. Некоторое различие в величине констант может быть обусловлено следующим:

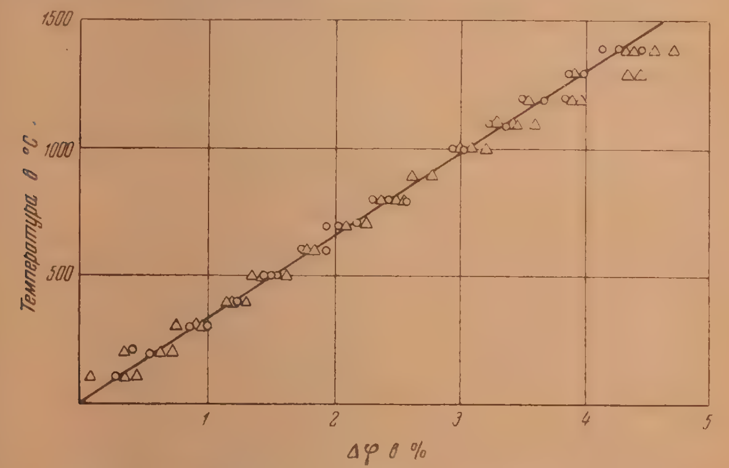


Рис. 3. Зависимость относительного увеличения угла закручивания от температуры. Δ — Δφ — экспериментальные; ○ — Δφ — вычисленные

1. При вычислениях было использовано значение модуля упругости подвесной проволоки, взятое из справочных таблиц, которое может отличаться от истинного значения для нашей проволоки.

2. В расчетах была использована формула, справедливая для коаксиального расположениия шаров.

3. Вращающиеся шарики не имели строго сферической формы.

4. Возможна некоторая децентрировка шариков при вращении.

Используя уравнение (8), нами были вычислены поправки, которые необходимо вводить при измерении вязкости в области высоких

температур для учета термического расширения платинового шарика вискозиметра.

На рис. 3 дана зависимость ошибки, вызванной термическим расширением шарика ($\Delta\varphi$ в процентах) от температуры. Там же приводятся значения $\Delta\varphi$ в процентах, полученные из экспериментальных данных, помещенных в табл. 1.

Для выяснения вопроса о влиянии термического расширения сосуда на угол закручивания подвесной системы вискозиметра были проведены специальные опыты, в которых при постоянной величине вязкости жидкости измерялся угол закручивания при диаметре шарика 1,5 см в цилиндрах диаметром от 4,0 до 4,4 см*.

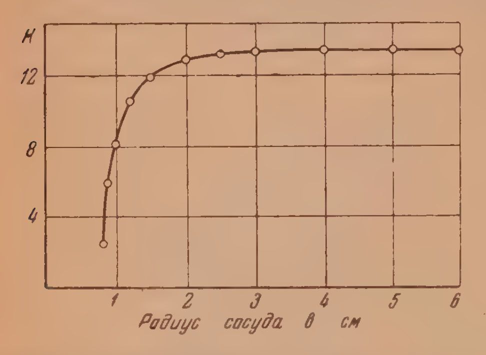


Рис. 4. Влияние радиуса сосуда на константу подвесной проволоки вискозиметра. Δ—$\Delta\varphi$—экспериментальные; ○ — $\Delta\varphi$—вычисленные

Эти опыты показали, что изменение диаметра цилиндрического сосуда от 4,0 до 4,4 см оказывает некоторое влияние на величину угла закручивания. Для выяснения влияния изменений диаметра сосуда в большем диапазоне по уравнению (8) были проведены вычисления константы подвесной проволоки прибора K при диаметрах сосуда от 1,6 до 12 см. Полученные значения константы K в зависимости от радиуса сосуда нанесены на график рис. 4. Из графика видно, что при диаметре шарика и цилиндра 1,5 см и 4,0 см, соответственно, изменение диаметра цилиндра мало влияет на константу прибора, а при диаметре цилиндра больше 6,0 см константа уже совсем не зависит от диаметра цилиндра. Это обстоятельство дает основание применять уравнение (1) для вычисления момента вращения шара, расположенного в цилиндре, как это имеет место в нашем случае.

Термическое расширение от комнатной температуры до 1400° С увеличивает радиус платинового сосуда от 2,0 до 2,028 см, что соответствует увеличению константы от 12,97 до 12,99 или на 0,16%. Эта величина настолько незначительна по сравнению с другими источниками ошибок, что ею вполне можно пренебречь.

Из рис. 3 видно, что увеличение угла закручивания из-за термического расширения шарика вискозиметра пропорционально температуре; для нахождения поправки на изменение угла закручивания можно пользоваться уравнением $\Delta\varphi = at$, где a — постоянная, а t — температура в °С. Значение постоянной a, найденное на графике рис. 3, равно 0,0031. Таким образом увеличение угла закручивания $\Delta\varphi$ в процентах при разных температурах равно

$$\Delta\varphi = 0{,}0031\,t. \qquad (9)$$

Следует отметить, что погрешности измерения вязкости из-за термического расширения тела, движущегося в исследуемом расплаве, могут быть определены вышеописанным путем не только в случае вращения шара, но и в других случаях движения тел различных форм в жидкостях.

* Опыты по определению влияния диаметра сосуда на угол закручивания подвеса были весьма тщательно проведены Е. Н. Крестниковой.

ВЫВОДЫ

Экспериментально и путем вычисления установлена поправка, которую следует вводить при измерении вязкости расплавов при высоких температурах для учета термического расширения платинового шарика торзионного вискозиметра. Эта поправка вычисляется по формуле $\Delta\varphi = 0{,}0031t$.

Поступила
29.VIII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Heidtkamp, K. Endell, Glast. Ber. No. 3, 89, 1936.
2. H. L. Grook, Journ. Soc. Glass. Technol, 23, 82, 1939.
3. Г. Барр, Вискозиметрия, ГОНТИ, НКТП, 1933, стр. 190.
4. А. Д. Сокольский, ДАН, 3, 41, 1934.

О ФОТОПРОВОДИМОСТИ ОКРАШЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ПРИ ОСВЕЩЕНИИ ВИДИМЫМ СВЕТОМ

А. Т. Вартанян и И. А. Карпович

Изменение электропроводности окрашенных органических пленок при освещении видимым светом неоднократно привлекалось для решения вопросов, связанных с механизмом выцветания красителей, оптической сенсибилизации фотоэмульсий, фосфоресценции так называемых желатиновых фосфоров, а также процессов в биологических системах. В настоящее время некоторые авторы [1, 2] для объяснения ряда биологических процессов пытаются трактовать белок подобно неорганическому полупроводнику — кристаллофосфору, в котором электрон при поглощении кванта света может перейти в зону проводимости.

На всесоюзном совещании по фотосинтезу А. Н. Теренин [3] указал на отсутствие достаточных экспериментальных и теоретических оснований для перенесения на белок представлений из теории неорганических полупроводников. Более детально этот вопрос был рассмотрен в статье А. Н. Теренинаи А. А. Красновского [4], критикующей воззрения Риля [2], по которым широкий круг биокаталитических процессов рассматривается с точки зрения электронной миграции энергии в живой ткани, согласно которой проводником энергии является само белковое вещество как таковое (полипептидная цепь).

Одним из экспериментальных доводов в пользу такой гипотезы обычно служит наблюдавшееся некоторыми авторами увеличение электропроводности окрашенных различными красителями органических сред во время освещения видимым и ультрафиолетовым светом. В то время как фотопроводимость пленок красителей в твердом состоянии является твердо установленным экспериментальным фактом, которому посвящены систематические исследования [5], влияние освещения на электропроводность окрашенных органических сред все еще недостаточно изучено, и сам факт наличия в них фотопроводимости не может считаться достоверно установленным.

Исторически Н. К. Щодро первый исследовал влияние освещения видимым светом на электропроводность окрашенных коллодионных пленок с целью обнаружения изменения проводимости пленок при выцветании [6]. Опыты производились в атмосфере сухого воздуха — в эксикаторе. Им были получены следующие результаты. 1) При кратковременном освещении (в пределах нескольких минут) неразложенным светом угольной дуги мощностью в 2 kW, прошедшим через стеклянную оптику и водяной фильтр, проводимость окрашенных цианиновыми красителями (цианин, пинавердол и пинахром) коллодионных пленок росла пропорционально продолжительности освещения, но при более длительных освещениях проводимость достигала стационарной величины. После прекращения освещения проводимость пленки медленно падала. В условиях опытов Н. К. Щодро отношение $\Delta\sigma/\sigma_0$, где σ_0 — проводимость пленки в темноте, $\Delta\sigma$ — приращение проводимости во время освещения, было порядка единицы. Освещение неокрашенной пленки не сопровождалось ростом электропроводности. 2) При длительном действии света (в пределах нескольких часов) проводимость окрашенных пленок достигала максимума, после чего она падала. Одновременно наблюдалось выцветание пленки. Когда пленка оказывалась целиком выцветшей, изменение проводимости прекращалось. 3) При увеличении интенсивности освещения проводимость пленки сначала росла пропорционально количеству падающей световой энергии, но при больших интенсивностях наблюдалось отставание проводимости и приближение к постоянной величине. 4) При освещении монохроматическим светом наблюдалось удовлетворительное совпадение хода проводимости и количества поглощенной энергии.

Эти результаты Н. К. Щодро считал возможным объяснить появлением в коллодионной среде электронов (или ионов), освобожденных светом из молекул выцветающего красителя.

Гомбай [7] наблюдал увеличение проводимости желатиновой пленки, окрашенной акридиновым оранжевым Н, при освещении неразложенным светом искры между алюминиевыми электродами. Опыты Гомбая также проводились на воздухе. Для устано-

ившейся проводимости отношение $\Delta\sigma/\sigma_0$ было таким же, как и в опытах Н. К. Щодро. ент-Джорджи в книге «Химия мускульных сокращений» [1] ссылается на опыты ороса по изменению электропроводности окрашенных белков (желатиновых фосфоов) во время освещения. Сент-Джорджи приводит следующие полученные Боросом езультаты: 1) При освещении окрашенных желатиновых пленок прошедшим через текло и воду неразложенным светом дуги электропроводность увеличивалась от 50 о 500%. 2) Хотя спектральное распределение этого эффекта Боросу получить не далось, тем не менее из качественных наблюдений им было выведено заключение, что аксимум эффекта совпадал с максимумом поглощения света красителем. 3) Между огарифмом концентрации красителя и ростом проводимости во время освещения нallюдалась линейная зависимость. Эти результаты привели Бороса к выводу, что налюдавшееся им во время освещения увеличение электропроводности окрашенных келатиновых пленок обязано не тепловому действию поглощенной световой энергии, внутреннему фотоэлектрическому эффекту.

Этот вывод вместе с наблюдающейся в окрашенных желатиновых пленках фосюресценцией привел Сент-Джорджи к утверждению о существовании в системе белок — раситель общих электронных уровней по типу неорганических кристаллофосфоров [1].

Следует, однако, заметить, что ни в одной из рассмотренных выше раот не приводятся сколько-нибудь убедительные доводы в пользу фотолектрической природы наблюдавшихся различными авторами эффектов. Лежду тем эти эффекты могут быть с успехом объяснены также допущеием нагревания образца вследствие поглощения тех длин волн, под лиянием которых должен был наблюдаться внутренний фотоэффект (световой нагрев). Применявшаяся в этих исследованиях в качестве фильтра ода для удаления инфракрасных лучей ни в какой мере не защищает кращенную среду от теплового действия света, поглощаемого в собственной олосе поглощения красителя, расположенной в видимой области спектра. Чтобы исключить световой нагрев, необходимо принять меры к поддеркцанию температуры окрашенного образца постоянной во время освещения. Поэтому все рассмотренные работы нуждаются в дополнительной пытной проверке в условиях постоянства температуры образца во время свещения.

С этой именно целью и было предпринято настоящее исследование. При этом оказалось необходимым выяснить также влияние вакуумной и ермической обработки на проводимость как окрашенной, так и неокраценной пленки, температурную зависимость темновой проводимости тех ке пленок и зависимость электропроводности окрашенных пленок от приоженного внешнего напряжения и интенсивности освещения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование электропроводности окрашенных коллодионных пленок производилось на вакуумной установке, подробно описанной ранее одним из авторов в работе о фотопроводимости тонких пленок красителей в твердом состоянии [8]. Тонкие вполне однородные пленки, толщиною порядка 0,01 мм, наносились между платиновыми электродами, нанесенными на поверхность тонкостенного кварцевого «пальца» а расстоянии 1 мм друг от друга. Пленки получались из четырехпроцентного раствора коллодия, в котором предварительно был растворен краситель. Кварцевый палец» вставлялся в стеклянную рубашку, соединенную с высоковакуумной системой. Посредством налитой в «палец» воды или масла можно было температуру пленки не олько поддерживать постоянной, но и медленно изменять ее в достаточно широком нтервале.

Источником света служила лампа накаливания на 500 W. Для удаления инфракрасых лучей на пути падающего пучка света были поставлены слой воды толщиною 0 см и стеклянные светофильтры, поглощающие в области 0,7—1,3μ. Для получения онохроматического света был использован зеркальный монохроматор. Направление свещения было перпендикулярно к направлению приложенного поля и к поверхности ленки (поперечное освещение). Освещение производилось светом, фокусированным а пленку. Изменение интенсивности света осуществлялось посредством зачерненных еталлических сеток.

Токи измерялись после усиления усилителем постоянного тока. Усилительная хема позволяла измерять токи силою 10^{-14} А. Чувствительность установки была вполне остаточной для исследования эффектов, наблюдавшихся упомянутыми выше авторами.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние обработки пленки на электропроводность

При комнатной температуре электропроводность неокрашенной коллодионной пленки, «высушенной» длительной откачкой в условиях высокого вакуума, настолько мала, что она не могла быть измерена на нашей установке. Введение красителя в коллодионную пленку резко увеличивает ее электропроводность. Так, например, если для неокрашенной пленки сопротивление при 137°C составляло $5 \cdot 10^{14}\ \Omega$, то для обычно применявшейся нами окрашенной кристаллическим фиолетовым пленки (концентрация 10^{-2} г/л) сопротивление при той же температуре было равно $2 \cdot 10^{10}\Omega$. В данном случае введение красителя привело к падению сопротивления пленки в 25 000 раз.

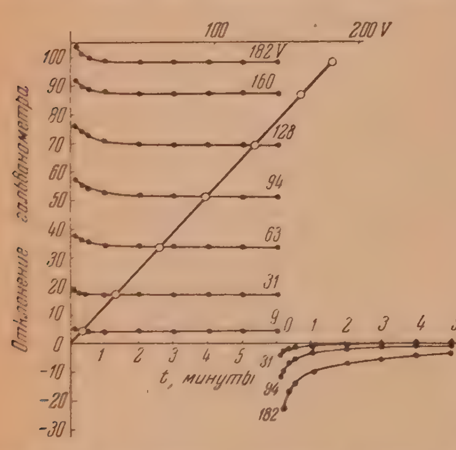


Рис. 1. Образование объемного заряда в окрашенной кристаллическим фиолетовым коллодионной пленке при различных напряжениях и его рассасывание после снятия напряжения (кривые). Прямая — зависимость стационарного темнового тока от напряжения

Свежеприготовленная окрашенная коллодионная пленка обладает сравнительно большой проводимостью. По мере тренировки в условиях высокого вакуума электропроводность пленки быстро падает. При длительной тренировке электропроводность падает медленнее. Повышение температуры приводит к дальнейшему падению электропроводности пленки. Если при комнатной температуре сопротивление окрашенных пленок после длительной вакуумной обработки обычно составляло $10^{13}\Omega$, то после обработки при 100°C в течение нескольких часов сопротивление настолько возросло, что при комнатной температуре оно едва могло быть измерено. Сопротивление окрашенной пленки в основном определяется степенью удаления растворителя из пленки.

На величину сопротивления пленки оказывает влияние также пропускание тока. Если после длительной вакуумной обработки, в результате которой пленка приобретает более или менее стабильные свойства, приложить к образцу постоянное напряжение, то происходит дальнейшее падение электропроводности. Это падение вызвано двумя причинами: быстрым образованием в пленке объемных зарядов (поляризация) и медленным очищением пленки от ионов, не соответствующих при данной температуре равновесному состоянию («формовка»). В то время как процесс формовки является необратимым, процесс поляризации является вполне обратимым. После окончания формовки наблюдается только поляризация. На рис. 1 показано образование объемного заряда в окрашенной кристаллическим фиолетовым коллодионной пленке при различных напряжениях, а также его рассасывание после снятия напряжения (кривые). Из рисунка видно, что после включения напряжения ток быстро падает до некоторой стационарной величины вследствие образования объемного заряда. После снятия напряжения через пленку течет ток обратного направления. Аналогичное влияние электрического поля наблюдалось Гомбаем [9] на окрашенных желатиновых пленках. Из рис. 1 видно также, что стационарные значения токов удовлетворяют закону Ома. Выполнимость закона Ома вплоть до напряженностей 5000 V/см была проверена

нами для красителей различных классов (фуксин, кристаллический фиолетовый, флоксин, метиленовый голубой, пинавердол и цианин).

Из сказанного следует, что электропроводность окрашенной коллодионной пленки не является физической постоянной. В описанных ниже опытах измерения производились только после вакуумной тренировки и формовки. Обработка пленки считалась законченной, если при постоянно приложенном напряжении сопротивление ее не менялось заметным образом в течение 30 мин.

Температурная зависимость электропроводности коллодионных пленок

Электропроводность как окрашенной, так и неокрашенной коллодионных пленок изменяется в зависимости от температуры по экспоненциальному закону. Для неокрашенной коллодионной пленки энергия активации E, определенная по формуле $\sigma=\sigma_0 e^{-E/kT}$ (рис. 2), имеет в температурном интервале от 100° до 50°C величину 37 ккал/моль (1,6 eV), характерную для других близких органических сред. Так, например, для высушенных протеинов (эдестин, фибриноген, альбумин) энергия активации в среднем равна 30 ккал/моль [10]. Следует заметить, что для белков энергия активации зависит от количества адсорбированной воды.

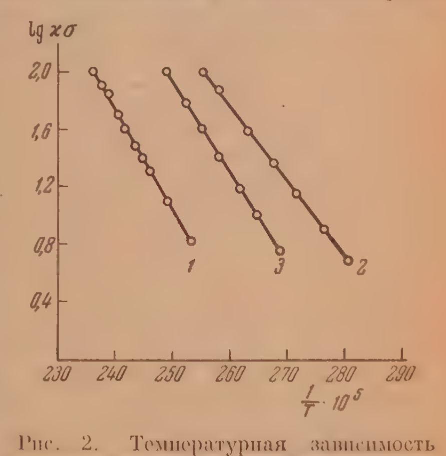


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности коллодионной пленки в координатах $\lg \sigma$ и $\frac{1}{T}$. 1 — неокрашенная пленка; 2 — окрашенная кристаллическим фиолетовым пленка после вакуумной тренировки; 3 — окрашенная кристаллическим фиолетовым пленка после тренировки при 100° в течение 90 мин.

На рис. 2 приведены также температурные зависимости для окрашенной кристаллическим фиолетовым коллодионной пленки. Прямая 2 соответствует пленке, подвергнутой при комнатной температуре только вакуумной тренировке, а прямая 3 — пленке, подвергнутой дополнительной термической тренировке при 100° в течение 90 мин.

Как видно из рисунка, для неподвергнутой термической обработке окрашенной пленки энергия активации значительно меньше, чем для неокрашенной, а именно $\sim$ 23 ккал/моль (1 eV). Но по мере термической обработки энергия активации растет и приближается к значению для неокрашенной пленки. За 90 мин. термической обработки при 100°C энергия активации выросла до 30 ккал/моль (1,3 eV). Замечательно, что энергия активации для окрашенных пленок, в отличие от таковой для твердых пленок самих красителей, не зависит от рода красителя. Для пленок, окрашенных кристаллическим фиолетовым, фуксином, флоксином, цианином, пинавердолом и метиленовым голубым и подвергнутых приблизительно одинаковой предварительной вакуумной обработке, были получены для энергии активации значения, лежащие в пределах 23—25 ккал/моль. Уже из одного этого факта следует, что окрашенную пленку вряд ли можно уподобить неорганическому полупроводнику, в котором краситель создает локальные уровни, расположенные между нормальной зоной и зоной проводимости, так как в таком случае должна была бы наблюдаться зависимость энергии активации от рода красителя.

Влияние освещения на электропроводность окрашенных коллодионных пленок

Если коллодионную пленку, окрашенную кристаллическим фиолетовым, т. е. красителем, обладающим колоссальной фотоэлектрической чувствительностью в виде твердой пленки [8], после предварительной обработки осветить видимым светом в условиях высокого вакуума и постоянства температуры пленки (в «пальце» находится вода при 20°С), то наблюдается незначительное увеличение электропроводности. Установившаяся во время освещения стационарная величина электропроводности превышает величину темновой проводимости всего на 2—4%. Во время освещения, так же как и в темноте, наблюдается образование объемных зарядов под влиянием внешнего электрического поля. Если воду из «пальца» удалить, то изменение проводимости во время освещения может достигнуть нескольких сот процентов по отношению к начальной темновой проводимости. Чтобы полностью воспроизвести условия опытов Н. К. Щодро, Бороса и Гомбая, коллодионная пленка, окрашенная кристаллическим фиолетовым, освещалась в атмосфере сухого воздуха при постоянстве температуры «пальца» (рис. 3, кривая *1*) и без такого постоянства (вода из пальца удалена) (рис. 3, кривая *2*).

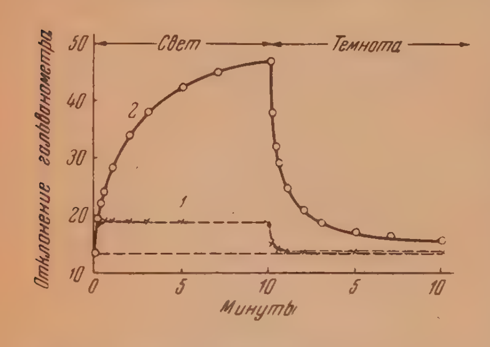


Рис. 3. Влияние освещения (400 mμ < λ < < 700 mμ) на электропроводность окрашенной кристаллическим фиолетовым коллодионной пленки, находящейся в атмосфере сухого воздуха. *1* — в «пальце» находится вода; *2* — вода из «пальца» удалена

Мы видим, что в этих условиях устранение термостатирования и поддержки постоянства температуры приводит к значительному возрастанию проводимости. Кривая *2* на рис. 3 всецело обусловлена тепловым действием световой энергии, поглощаемой в собственной полосе поглощения красителя, а не внутренним фотоэффектом, как полагали Н. К. Щодро и Борос. Так как коллодионная пленка и плавленый кварц обладают незначительной теплопроводностью, то некоторое нагревание пленки во время освещения будет иметь место и тогда, когда в «пальце» находится вода. Зная величину энергии активации, можно определить повышение температуры пленки во время освещения. Для кривой *1* (рис. 3) вычисление дало в согласии с опытом вполне разумную величину — 3°С. В присутствии воздуха температурное равновесие устанавливается медленнее. Эффект образования объемных зарядов замаскирован медленным ростом электропроводности пленки в результате нагревания, и поэтому на рис. 3 кривые имеют монотонный характер.

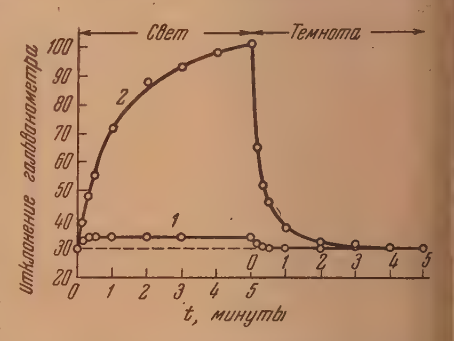


Рис. 4. Влияние освещения (400 mμ < < λ < 700 mμ) на электропроводность окрашенной цианином коллодионной пленки, находящейся в атмосфере сухого воздуха. *1* — в «пальце» находится вода; *2* — вода из «пальца» удалена

Вест и Каролл [11], вопреки Боросу, также не обнаружили фотопроводимости во время освещения видимым светом желатиновых пленок, окрашенных цианиновыми сенсибилизаторами. Селективные максимумы

фотопроводимости в области поглощения красителя наблюдались только з эмульсиях, содержавших светочувствительное вещество, например, галоидное серебро (неорганический полупроводник). Но фотоэлектрическую чувствительность обнаруживают и неокрашенные эмульсии галоидного серебра. Отсюда следует, что фотоэлектрическую чувствительность, наблюдаемую в сенсибилизированных красителями фотографических эмульсиях, следует объяснить фотосенсибилизацией внутреннего фотоэффекта неорганического полупроводника адсорбированным красителем, детально исследуемой в последнее время Е. К. Пуцейко и А. Н. Терениным [12].

Тепловым действием поглощенной световой энергии объясняется увеличение электропроводности коллодионной пленки, окрашенной и другими красителями, в частности, цианином, т. е. одним из красителей, примененных Н. К. Щодро в своих опытах. На рис. 4 показано влияние освещения видимым светом на электропроводность окрашенной цианином коллодионной пленки, находящейся в атмосфере сухого воздуха. Из рис. 4 ясно видно, что и для окрашенной цианином пленки рост электропроводности в основном обязан световому нагреву. Выбор цианина для обнаружения фотопроводимости окрашенной коллодионной пленки нельзя считать удачным, поскольку он даже в условиях вакуума весьма энергично выцветает. Такой нестойкий к свету краситель был выбран Н. К. Щодро прежде всего для подтверждения точки зрения П. П. Лазарева на фотохимические процессы, согласно которой первичной стадией всякой фотохимической реакции, за которой следует подлинно химическая реакция, является процесс фотоэлектрический. Кроме того, выцветание окрашенных цианиновыми красителями коллодионных пленок было детально исследовано в классических работах П. П. Лазарева. Однако совершенно очевидно, что разрушение красителя во время освещения могло бы только помешать наблюдению фотопроводимости. На рис. 5 показано изменение электропроводности окрашенной цианином коллодионной пленки при длительном освещении. Спустя несколько минут после начала освещения электропроводность пленки начинает необратимо падать. В зависимости от продолжительности освещения пленка оказывается в той или иной мере выцветшей. Так как продукт выцветания цианина в коллодии очень слабо окрашен, то ясно, что по мере выцветания световой нагрев пленки будет уменьшаться, и, следовательно, электропроводность должна падать. После выключения света электропроводность пленки медленно спадает вследствие остывания. Повторное освещение вызывает рост электропроводности до значения, при котором свет был выключен. Окрашенная кристаллическим фиолетовым коллодионная пленка при длительном освещении выцветает очень слабо, и потому падение электропроводности почти отсутствует.

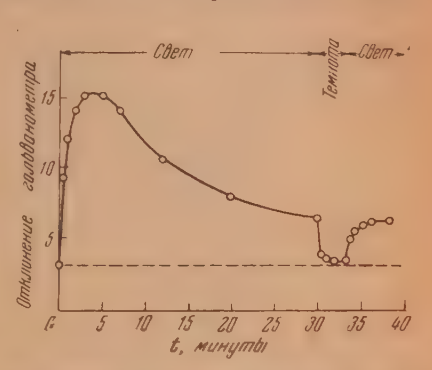


Рис. 5. Изменение электропроводности окрашенной цианином коллодионной пленки при длительном освещении

Если рост проводимости окрашенной пленки во время освещения вызван не внутренним фотоэффектом, а нагреванием, то проводимость пленки, окрашенной светостойким красителем, в зависимости от интенсивности освещения, должна была бы изменяться по экспоненциальному закону при условии, если вся поглощенная световая энергия осталась бы в пленке в виде тепловой энергии. Из-за отвода тепловой энергии, растущего с повышением температуры, эта зависимость будет выражена слабее. На рис. 6 показана зависимость электропроводности от интенсив-

ности освещения для пленки, окрашенной кристаллическим фиолетовым (кривая *1*). Полученная кривая не может быть объяснена с точки зрения внутреннего фотоэффекта, но она вполне понятна, если действие поглощенной световой энергии сводится в основном к нагреванию пленки.

Как отмечалось выше, Н. К. Щодро для пленок, окрашенных цианиновыми красителями, наблюдал при увеличении интенсивности освещения сначала линейный рост проводимости, а затем отставание от линейности и приближение ее к постоянной величине. Такая зависимость может быть объяснена следующим образом. Так как Н. К. Щодро производил измерения электрометром по методу постоянного отклонения, то при различных проводимостях время, необходимое для данного постоянного отклонения, должно быть различным. Поэтому для получения зависимости проводимости от интенсивности освещения нельзя было пользоваться непродолжительными предварительными освещениями, так как в таком случае время измерения, в течение которого свет продолжает действовать на пленку, будет различным для разных интенсивностей света, и условие одинакового времени освещения не будет соблюдено. Это обстоятельство должно привести при больших интенсивностях к заниженным значениям проводимости. Чтобы время измерения не оказало влияния на измеряемую величину, необходимо производить измерения вблизи стационарного состояния проводимости. Но как раз для цианиновых красителей недопустимо применение длительных освещений, так как пленка выцветает, что также приводит к заниженным значениям проводимости при больших интенсивностях. В зависимости от продолжительности освещения мы получали для окрашенных цианиновыми красителями пленок самые различные зависимости (рис. 6, кривые *2* и *3*), в том числе и зависимость, полученную Н. К. Щодро (кривая *2*).

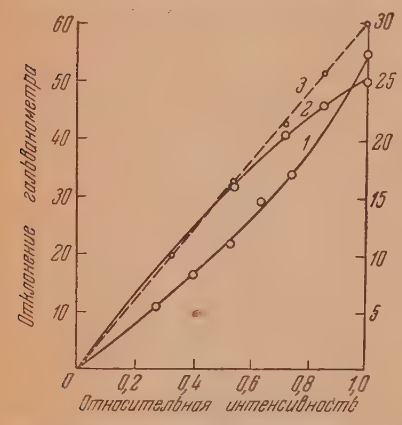


Рис. 6. Изменение проводимости окрашенной коллодионной пленки в зависимости от интенсивности освещения: *1* — кристаллический фиолетовый; *2* — цианин, время освещения 3 мин.; *3* — цианин, время освещения 30 сек.

Наблюдавшееся Н. К. Щодро совпадение спектральных кривых проводимости пленки и количества поглощенной световой энергии или предполагаемое Боросом совпадение только максимумов кривых отнюдь не может служить доказательством наличия внутреннего фотоэффекта в окрашенных органических средах, так как опыты проводились не в изотермических условиях. Удовлетворительное совпадение этих кривых будет наблюдаться и при световом нагреве пленок. Следует также иметь в виду, что в опытах Н. К. Щодро рост проводимости при монохроматическом освещении едва достигал в максимуме 15% темновой проводимости.

Таким образом совокупность полученных нами результатов свидетельствует о том, что наблюдавшийся различными авторами рост электропроводности окрашенных коллодионных и желатиновых пленок при освещении видимым светом обязан не внутреннему фотоэффекту, а световому нагреву. Поэтому наличие фотопроводимости в окрашенных пленках не может считаться экспериментально установленным фактом, и гипотетическая трактовка белка, подобно неорганическому полупроводнику, лишена пока одного из главных экспериментальных обоснований.

Что же касается фосфоресценции окрашенных желатиновых пленок, также привлекаемой Сент-Джорджи и Рилем для подкрепления их точки зрения на белок и электронную миграцию энергии в живой ткани, то ра-

ботами А. Н. Теренина [13] было показано, что природа фосфоресценции органических соединений в корне отлична от фосфоресценции неорганических кристаллов и объясняется переходом органической молекулы в длительно живущее бирадикальное состояние.

Природа электропроводности окрашенных коллодионных пленок

Исследованные нами красители являются солеобразными соединениями: ион красителя + ион галоида или щелочного металла. При не слишком больших концентрациях спектры поглощения окрашенных коллодионных пленок весьма близки к спектрам поглощения разбавленных спиртовых и водных растворов красителей, и по контуру они заметно отличаются от спектров поглощения твердых пленок красителей [14]. Этот факт свидетельствует о том, что краситель в спиртовом (или водном) растворе и в коллодионной пленке находится примерно в одинаковом состоянии. В коллодионном растворе молекула красителя находится в диссоциированном состоянии, сохраняющемся, по крайней мере частично, и при пленкообразовании.

Большая электропроводность окрашенной коллодионной пленки по сравнению с неокрашенной объясняется наличием в окрашенной пленке большого числа ионов. Учитывая размеры и массы ионов, можно думать, что ионы галоида в случае катионных красителей и ионы щелочного металла в случае анионных красителей будут обладать большей подвижностью, нежели ионы красителя. Число ионов должно зависеть от количества присутствующего в пленке растворителя. Из сказанного понятна сильная зависимость электропроводности пленки от способа и длительности обработки. Остатки растворителя связаны в пленке настолько прочно, что для их полного удаления требуется многочасовая термическая обработка пленки в условиях непрерывной откачки. По мере удаления растворителя уменьшается степень диссоциации молекул красителя. Выполнимость закона Ома для окрашенных пленок не противоречит ионной природе их проводимости. Об этом же свидетельствуют наблюдающиеся поляризация и «формовка» пленки при длительно приложенном постоянном напряжении.

Установленная нами для окрашенных коллодионных пленок экспоненциальная зависимость электропроводности от температуры не может служить критерием при решении вопроса о природе проводимости (электронной или ионной). Существенно, однако, что энергия активации для окрашенных пленок не зависит от рода красителя. Ниже приведены в таблице значения энергии активации для твердых пленок некоторых красителей, для окрашенных теми же красителями коллодионных пленок и для неокрашенной пленки.

Существенно также, что при длительной термической обработке энергия активации для окрашенных пленок приближается к значению энергии активации для неокрашенной пленки. Этот факт также свидетельствует в пользу ионной природы проводимости окрашенных пленок.

Краситель	Энергия активации в электрон-вольтах			
	твердая пленка	окрашенная коллодионная пленка до термической обработки	окрашенная коллодионная пленка после термической обработки	неокрашенная коллодионная пленка
Кристаллический фиолетовый	0,37	1,0—1,1	1,3—1,4	1,5—1,6
Фуксин	0,85	1,0—1,1	1,3—1,4	
Флоксин	1,04	1,0—1,1	1,3—1,4	
Метиленовый голубой	0,53	1,0—1,1	1,3—1,4	

ВЫВОДЫ

1. Коллодионные пленки, окрашенные солеобразными красителями (кристаллический фиолетовый, фуксин, метиленовый голубой, флоксин, пинавердол и цианин), обладают по сравнению с неокрашенными пленками значительно большей электропроводностью.

2. Электропроводность окрашенной коллодионной пленки зависит от способа и длительности обработки. При вакуумной и термической обработке электропроводность окрашенных коллодионных пленок падает.

3. При приложении к окрашенной коллодионной пленке постоянного напряжения электропроводность падает вследствие образования объемного заряда и «формовки».

4. Для стационарных значений токов справедлив закон Ома.

5. Электропроводность неокрашенных и окрашенных коллодионных пленок в небольшом температурном интервале изменяется по экспоненциальному закону.

6. Для окрашенных пленок энергия активации не зависит от рода красителя и всегда меньше энергии активации для неокрашенной пленки. При длительной вакуумной и термической обработке пленки энергия активации для окрашенной пленки приближается к величине энергии активации для неокрашенной пленки.

7. Фотопроводимость окрашенных коллодионных пленок при освещении видимым светом не обнаружена. Наблюдавшийся различными авторами рост электропроводности во время освещения видимым светом обязан не внутреннему фотоэффекту, а нагреванию окрашенной пленки вследствие поглощения световой энергии в собственной полосе поглощения красителя.

8. Приведены доводы в пользу электролитической природы электропроводности окрашенных коллодионных пленок.

9. Уподобление окрашенных органических сред неорганическим полупроводникам лишено одного из главных экспериментальных обоснований, поскольку фотопроводимость не обнаружена.

Поступила
21.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Szent-Györgyi, Nature, 157, 875, 1946; A. Szent-Györgyi, Chemistry of Muscular Contraction, Acad. Press, N. Y., 1947.
2. Н. В. Риль, Усп. физ. наук, 35, 186, 1948.
3. А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, сер. биол., № 3, 369, 1947.
4. А. Н. Теренин, А. А. Красновский, Усп. физ. наук, 37, 65, 1949.
5. А. Т. Вартанян, Изв. АН СССР, сер. физич., 16, 169, 1952.
6. Н. К. Щодро, Изв. Росс. АН, сер. 6, 727, 1919; Изв. Физич. ин-та при Моск. научн. инст., 1, 57, 1920.
7. L. Gombay, Acta Chem. et Phys. Univ. Szeged, 2, 196, 1949.
8. А. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 20, 1065, 1946.
9. L. Gombay, Koll. Zs., 100, 350, 1942; Mat. Fermécz. Ért., 58, 338, 1939.
10. D. D. Eley, G. D. Parfitt, M. J. Perry, D. H. Taysum, Trans. Farad. Soc., 49, 79, 1953.
11. W. West, B. H. Carroll, Journ. Chem. Phys. 15, 529, 1947.
12. Е. К. Пуцейко, А. Н. Теренин, Журн. физ. химии, 23, 676, 1949; ДАН, 90, 1005, 1953; А. Г. Гольдман и П. А. Акимов, Журн. физ. химии, 27, 355, 1953.
13. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947, § 12.
14. А. Т. Вартанян, Журн. техн. физ., 20, 847, 1950.

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ МЕДИ ИЗ ПИРОФОСФАТНЫХ РАСТВОРОВ*

И. Г. Щербаков и *И. Л. Агафонов*

Катодная поляризация при осаждении меди из пирофосфатных растворов неоднократно изучалась различными методами.

А. И. Левин, измерявший поляризацию ртутного струйчатого катода в растворах $CuSO_4$ и $Na_4P_2O_7$ [1], а также поляризацию твердого катода в тех же растворах с добавками Na_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ [2], считает поляризацию «*в основном* (курсив наш) чисто концентрационной». «Имеющиеся отклонения» автор объясняет «образованием пленок, пассивирующих электроды».

С. В. Горбачев и А. В. Измайлов [3] отмечают, что в растворе 0,1 m $CuSO_4$ + 0,2m $Na_4P_2O_7$ «повышенная поляризация может быть обусловлена или малой скоростью диффузии, или замедленной диссоциацией комплексных ионов». В более поздней статье тех же авторов [4] поляризация рассматривается как чисто концентрационная.

Хотя последними авторами был применен весьма эффективный метод изучения поляризации, но изучался ими очень небольшой диапазон концентраций комплексных ионов. Точнее говоря, все измерения были произведены для двух концентраций комплексных ионов $Cu(P_2O_7)_2^{6-}$: а) равной 0,1 m и б) при концентрации, в четыре раза меньшей, так как во втором случае измерения велись в присутствии осадка и для взятых концентраций (0,1 m $CuSO_4$ и 0,1 m $Na_4P_2O_7$) справедливо соотношение [5]:

$$\underset{0,1\,m}{4CuSO_4} + \underset{0,1\,m}{4Na_4P_2O_7} = \underset{^1/_4 0,1\,m}{Na_6Cu(P_2O_7)_2} + \downarrow \underset{^3/_4 0,1\,m}{Na_2Cu_3(P_2O_7)_2} + \underset{^4/_4 0,1\,m}{4Na_2SO_4}.$$

Ниже описываются исследования растворов комплексной соли $Na_6Cu(P_2O_7)_2$ в более широких пределах концентрации комплексных ионов и практически не содержащих «посторонних» анионов, которые имеются при получении медно-пирофосфатного комплекса из $CuSO_4$ и $Na_4P_2O_6$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тип катодной поляризации определялся посредством изучения влияния температуры на скорость электролиза [5].

Комплексная соль $Na_6Cu(P_2O_7)_2$ получалась следующим путем, разработанным в лаборатории технологии электрохимических производств Горьковского политехнического института в 1950—1951 гг. для опытно-производственных целей [6].

В концентрированную (77,7%) H_3PO_4 при кипячении всыпался порошок CuO. Последний сначала полностью растворялся с образованием темнозеленого раствора пирофосфата, который при дальнейшем выпаривании (при этом добавление CuO продолжалось) переходил в белый осадок $Cu_2P_2O_7$

$$2H_3PO_4 + 2CuO \rightarrow Cu_2P_2O_7\downarrow + 3H_2O.$$

Выпаривание и добавление CuO велось до образования тестообразной белой массы. Непрореагировавшая кислота, перешедшая благодаря длительному кипяче-

* Настоящее сообщение отражает часть работы по практической замене цианистых электролитов, выполнявшейся под общим руководством проф. И. Г. Щербакова.

нию при высокой температуре в пирофосфорную, частично нейтрализовалась 0,1 N NaOH:

$$H_4P_2O_7 + 2NaOH = Na_2H_2P_2O_7 + H_2O,$$

а частично добавлявшимся для растворения $Cu_2P_2O_7$ пирофосфатом натрия:

$$H_4P_2O_7 + Na_4P_2O_7 = 2Na_2H_2P_2O_7.$$

Пирофосфат натрия, очевидно [6], реагировал с $Cu_2P_2O_7$ в два этапа:

$$3Cu_2P_2O_7 + Na_4P_2O_7 = 2Na_2Cu_3(P_2O_7)_2,$$

$$\frac{2Na_2Cu_3(P_2O_7)_2 + 8Na_4P_2O_7 = 6Na_6Cu(P_2O_7)_2,}{3Cu_2P_2O_7 + 9Na_4P_2O_7 = 6Na_6Cu(P_2O_7)_2.}$$

В результате получилась смесь следующего состава:

Раствор:

$$0{,}5\,m\ (1N)\ Na_6Cu(P_2O_7)_2,$$

$$0{,}11\,m\ Na_2H_2P_2O_7.$$

Осадок:

$$0{,}1m\ CuO,$$

$$0{,}03m\ Na_2H_2P_2O_7.$$

Концентрации продуктов реакции даны на основании стехиометрических расчетов из веса исходных веществ и веса осадка.

После охлаждения профильтрованный раствор использовался в качестве исходного для снятия поляризационных кривых. Последние снимались также при разведении в 2, 4 и 8 раз при температурах 20, 25, 40, 60 и 80° С.

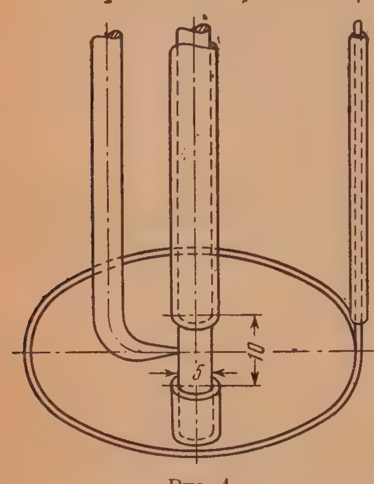


Рис. 1

Основные части прибора для снятия поляризационных кривых показаны на рис. 1. Катод (цилиндр), анод (кольцо вокруг катода) и электрод сравнения (помещавшийся в отдельном сосуде, связанном с первым электролитическим ключом) — медные. Катод покрыт парафином (или целлулоидом для $t = 40, 60, 80°$), за исключением участка высотой 10 мм. Плоскость анодного кольца и датчик электролитического ключа I при измерении устанавливались на середине высоты открытой поверхности катода. Перед каждым опытом все три электрода очищались мелкой стеклянной бумагой, и слой изолятора на нерабочих участках заново наносился на катоде.

Разность потенциалов между катодом и электродом сравнения измерялась компенсационным методом. Сила тока измерялась микроамперметром с чувствительностью 5 μA на одно деление шкалы, соответствующим образом шунтировавшимся магазином сопротивлений КМС-6 и градуировавшимся на диапазон измеряемых токов. Точность измерений была достаточной для целей работы. В остальном придерживались методики опытов, аналогичной описанной С. В. Горбачевым и А. В. Измайловым [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 2—6 приведены полученные поляризационные кривые для растворов: 1; 0,5; 0,25 и 0,125 N в отношении центрального иона Cu^{++} в соединении $Na_6Cu(P_2O_7)_2$ для температур $t = 20, 25, 40, 60$ и 80°С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 2—6, концентрация комплекса оказывает очень силь-
ое влияние на поляризацию, в противоположность концентрации $a_4P_2O_7$, которая не оказывает существенного влияния на поляризацию

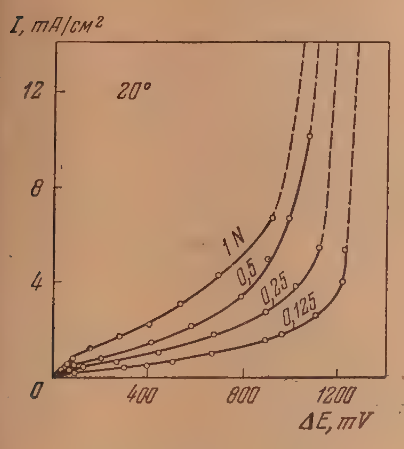


Рис. 2

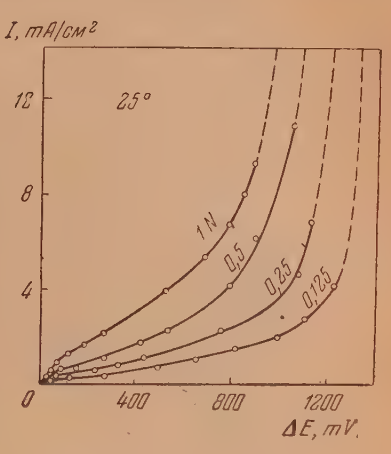


Рис. 3

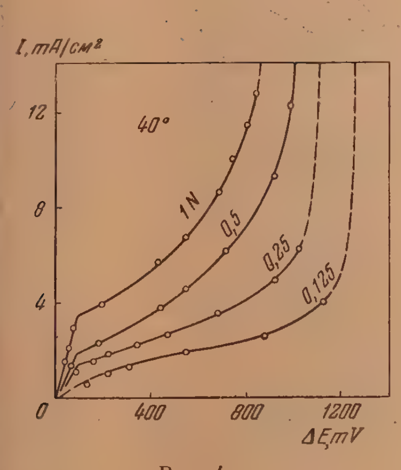


Рис. 4

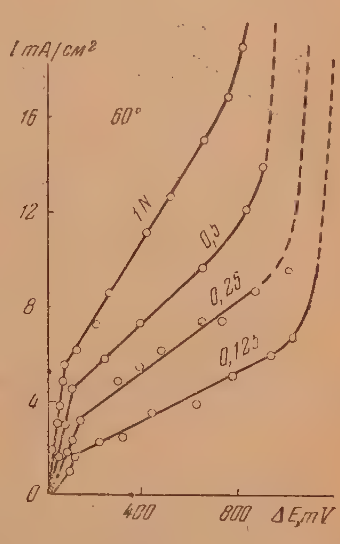


Рис. 5

(м. рис. 1—4 [4], где кривые для концентраций $Na_4P_2O_7$, равных 0,2; 3 и 0,5 *m*, почти совпадают на всем протяжении). С увеличением кон-нтрации комплексных ионов поляризация убывает.

На всех или почти на всех поляризационных кривых (рис. 2—6) мож-в различить три участка: первый, как правило, прямолинейный; второй (иблизительно от 0,1 до 1 V) с вогнутостью, обращенной вверх, более ии менее плавно переходящий в третий, почти вертикальный.

С. В. Горбачев вывел уравнение (11) [7] зависимости скорости элек-тодного процесса (плотности тока) I от T, ΔE, времени и т. д., ограничив

при выводе его применимость величиной поляризации, не меньшей 0,1 V т. е. это уравнение не применимо к первому участку, который, как видно (рис. 2—6), заканчивается приблизительно при 0,1 V.

Зависимость плотности тока от внешнего электрического поля на этом участке по нашим данным, можно выразить сле-

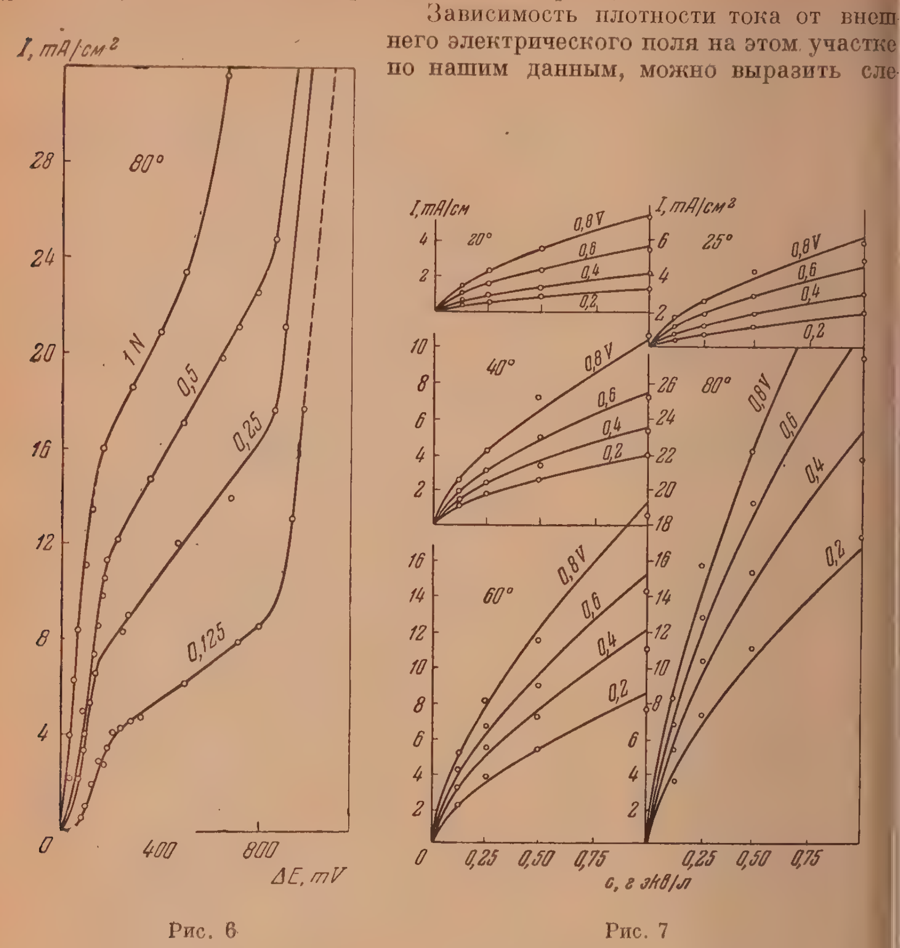


Рис. 6

Рис. 7

дующим полуэмпирическим уравнением:

$$I = \alpha c^{2/3} \Delta E, \tag{1}$$

где $\alpha = f(T)$, I — плотность тока в mA / см², c — концентрация $Na_6Cu(P_2O_7)_2$ в г-экв. / л, ΔE — поляризация катода относительно медного электрода сравнения в вольтах.

Уравнение (1) получено на основе следующего. При небольших величинах ΔE (не выше 0,1 V), т. е. в самом начале поляризационной кривой, не может заметно сказываться возмущающее влияние перегрева приэлектродной зоны, так что соотношение между током и поляризацией при постоянной концентрации и температуре электролита должно подчиняться закону Ома: $I = \alpha_1 \Delta E$, где α_1 — коэффициент пропорциональности. С увеличением концентрации, т. е. количества ионов, сила тока очевидно, должна возрастать. Однако пропорциональность количеству частиц, здесь может соблюдаться не на единицу объема, а на единицу поверхности, т. е. величине $c^{2/3}$, ибо исследуемый (электродный

роцесс протекает именно на поверхности электрода. Таким обра-ом $I = \alpha \Delta E c^{2/3}$. Коэффициент α должен, очевидно, меняться с изменени-м температуры.

Зависимость плотности тока от температуры, как было установлено пытным путем [5, 8], имеет следующий вид:

$$\lg I = -\frac{A}{2{,}3\,RT} + \mathrm{const}. \tag{2}$$

де A — энергия активации процесса.

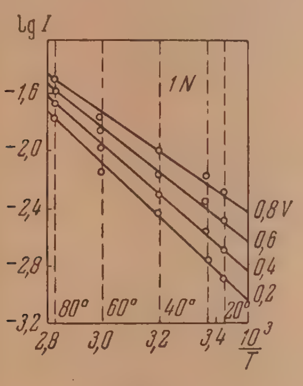


Рис. 8

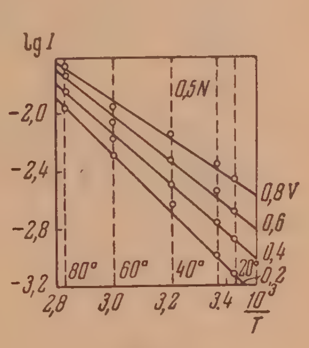


Рис. 9

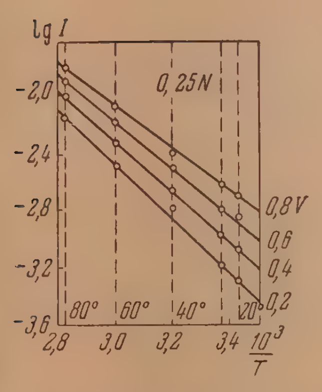


Рис. 10

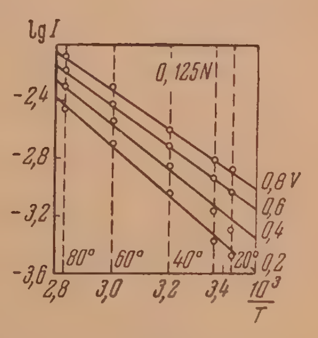


Рис. 11

Зависимость $\lg I$ от $1/T$ при постоянной поляризации для различных концентраций $Na_6Cu(P_2O_7)_2$

Для рассматриваемой системы найдено (при $c = 1N$ и $\Delta E = 1$ V имеем $I = \alpha$)

$$\ln \alpha = 16{,}3 - (4830 / T), \qquad \alpha = e^{16{,}3 - (4830 / T)}. \tag{3}$$

Приравнивая логарифмы (2) и (3), находим $A = 4830 \cdot R = 9600$ ккал. одставив найденные значения α и A в уравнение (1), получим

$$I = e^{16{,}3 - (9600/2{,}3\,RT)} c^{2/3} \Delta E. \tag{4}$$

Плотности тока, вычисленные по уравнению (4), удовлетворительно согласуются с опытными величинами (табл. 1).

Таблица 1

Плотность тока I в mA/cm² при $\Delta E = 0{,}1V$

Концентрация $Na_6Cu(P_2O_7)_2$ в г-экв./л	Температура 20°		25°		40°		60°	
	по (4)	из опыта	по (4)	из опыта	по (4)	из опыта	по (4)	из опыта
1	0,89	0,90	1,12	1,20	2,32	3,50	6,30	6,20
0,5	0,56	0,55	0,71	0,80	1,78	2,00	3,98	4,00
0,25	0,35	0,37	0,45	0,50	1,12	1,20	2,51	2,45
0,125	0,22	0,20	0,28	0,35	0,70	0,60	1,57	1,55

Данные опыта для 80°С сильно (приблизительно в два раза) отличаются от вычисленных по уравнению (4), так как при этой температуре уже не соблюдается прямолинейная зависимость $I = \alpha_1 \Delta E$ (см. рис. 6).

Зависимость скорости электродного процесса (плотности тока) от концентрации при постоянном внешнем электрическом поле на втором участке кривых (при $\Delta E \geqslant 0{,}1$ V) видна из рис. 7, где приведены кривые $I_{\Delta E} = f(c) = f(c)$.

Здесь также скорость электродного процесса при увеличении концентрации возрастает не пропорционально концентрации, а медленнее. На рис. 7 кривые построены в предположении, что

$$I = \alpha_2 c^{2/3}, \tag{5}$$

где $\alpha_2 = f(\text{T}, \Delta E)$. Экспериментальные значения I нанесены точками. Как видно, совпадение вычисленных и опытных значений I в пределах 20—40°С вполне удовлетворительное. Несколько большие расхождения вычисленных и опытных величин для 60 и 80°С можно объяснить ухудшением воспроизводимости вследствие ощутительного непостоянства катодной поверхности.

Необходимо отметить, что если увеличение концентрации комплексных или «простых» гидратированных ионов во всех нам известных случаях снижает поляризацию, то введение в электролит комплексообразователя (если оно не сопровождается изменением концентрации комплексных ионов) во всех нам известных случаях вызывает торможение катодного процесса, сопровождающееся значительной поляризацией. Последнее показано А. В. Измайловым и С. В. Горбачевым на примере добавок $Na_2C_2O_4$ и этаноламинов к растворам $CuSO_4$ [9].

Для последнего правила не составляет исключения и пирофосфатный комплекс меди. Это видно из следующего. Обработка данных работы [4] (рис. 5, 6 [4]) показывает, что из 24 пар значений (при одинаковых t и ΔE) скорости катодного процесса (плотности тока) в 14 случаях плотность тока выше для меньшей концентрации комплексообразователя (0,2 моль/л), в трех случаях плотности тока при тех же концентрациях равны, и только в семи случаях скорость катодного процесса (при $t = 60$ и 80°С, когда воспроизводимость опытов обычно ухудшается) оказалась выше для концентрации 0,5 моль/л.

Таким образом добавление комплексообразователя ($Na_4P_2O_7$) и здесь вызывает торможение катодного процесса, хотя и меньшее, чем в случае оксалатов и этаноламинов.

Однако авторы сделали из этих кривых (рис. 5, 6 [4]) совершенно противоположный вывод об уменьшении поляризации с увеличением

концентрации комплексообразователя в случае пирофосфатного комплекса меди. Это произошло вследствие того, что на графиках (рис. 5, 6 [4]) помещены значения плотности тока для концентрации комплексообразователя, равной 0,1 моль/л, при которой наблюдалось образование осадка, т. е. происходило изменение другого фактора: не концентрации комплексообразователя, а самого комплекса, что по указанному выше действует в противоположном направлении.

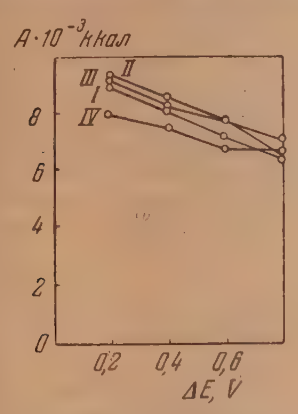


Рис. 12. Зависимость энергии активации от поляризации медного катода в растворе: *I*—1*N*; *II*—0,5*N*, *III* — 0,25*N*; *IV* — 0,125*N* $Na_6Cu(P_2O_7)_2$

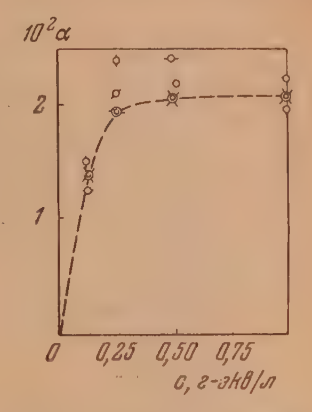


Рис. 13. ◎ — две совпавшие точки для различных ΔE; -o- 0,8 V; ⊘ — 0,6 V; ⌽ — 0,4 V; ⌽ — 0,2 V

Далее, для второго участка кривых нами определялась графически по наклону прямых $\lg I = f(1/T)$ энергия активации электродного процесса.

Из приведенных графиков (рис. 8—11) видно, что угол наклона прямых $\lg I = f(1/T)$ уменьшается при увеличении приложенного электрического поля. При этом для каждой концентрации прямые пересекаются приблизительно в одной точке, которая при концентрациях, меньших 0,5 *N*, все более удаляется. Сходное в основном расположение прямых $\lg I = f(1/T)$ наблюдается в случае электроосаждения меди из растворов с добавками этаноламинов и с добавками оксалата натрия [9], т. е. при изменении концентрации комплексообразователя.

Таблица 2

ΔE = 0,6V при всех концентрациях

Концентрация $Na_6Cu(P_2O_7)_2$ в г-экв./л	*A* в ккал	A_0 в ккал	$\alpha = \frac{A_0 - A}{\Delta E n F}$
1	7100	9650	0,0220
0,5	7650	10150	0,0216
0,25	7720	10000	0,0196
0,125	6770	8500	0,0149

Величины энергии активации электродного процесса, вычисленные из углов наклона прямых $\lg I = f(1/T)$ (рис. 8—11), так же как и для оксалатного и этаноламинного комплексов меди [9], изменяются в пределах, характерных для постепенного перехода концентрационной поляризации в химическую.

На рис. 12 приведены кривые зависимости энергии активации от поляризации медного катода.

Кривые эти подтверждают выводы С. В. Горбачева, А. В. Измайлова и Н. П. Жука [3, 4, 8] о том, что с увеличением поляризации происходит понижение экспериментальной энергии активации электродного процесса.

Экстраполируя кривые $A = f(\Delta E)$, находим величины энергии активации *A* при поляризации $\Delta E = 0$. Полученные значения A_0 имеют величину, близкую к 10 000 кал. По величинам A_0 и экспериментальным *A*

рассчитываем коэффициенты эффективности действия приэлектродного поля на распад комплексного иона α (табл. 2).

Как видно из рис. 13, эффективность действия приэлектродного поля сначала (до концентрации 0,25 N) увеличивается с возрастанием концентрации, а затем почти не изменяется или даже уменьшается.

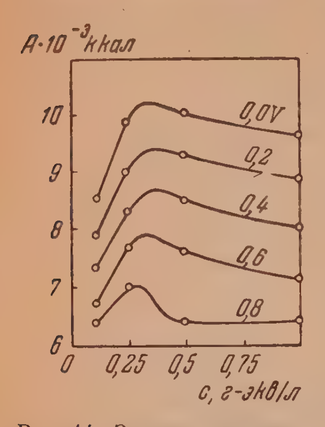


Рис. 14. Зависимость энергии активации от концентрации $Na_6Cu(P_2O_7)_2$

Несмотря на сильный разброс значений на рис. 13 эта зависимость несомненна и сохраняется при различных ΔE.

Зависимость энергии активации от концентрации приведена на рис. 14. Как видно из рис. 14, кривые $A = f(c)$ обладают максимумом между концентрациями 0,25 и 0,5 N.

Повидимому [9], наличие максимумов на кривых $A = f(c)$ характеризует различный механизм электролиза для правых и левых ветвей кривых.

С объяснением этого необходимо подождать до накопления более многочисленных данных. Повидимому, поляризацию при электроосаждении металлов не следует сводить только к трем видам: концентрационной, «чисто» химической и поляризации, связанной с образованием новой фазы. Именно, нередко может встречаться поляризация, связанная с разного рода адсорбционными взаимодействиями электрода с электролитом и с примесями (например, неоднократно описанная А. Т. Ваграмяном [10] пассивация катода, в частности, адсорбирующимися органическими загрязнениями электролита). В частности, сочетанием адсорбции и десорбции различных ионов, возможно, объясняются отклонения от зависимости (11) [7].

ВЫВОДЫ

1. Поляризация в изученных растворах комплексной соли $Na_6Cu(P_2O_7)_2$ (концентрации от 0,125 до 1 N) состоит главным образом из концентрационной с наложением небольшой химической поляризации при концентрации 0,25—0,5 N.

2. Поляризация в изученных растворах сильно зависит от концентрации комплексного аниона и уменьшается с возрастанием последней. Концентрация иона $P_2O_7^{4-}$ оказывает небольшое обратное действие, т. е с увеличением ее поляризация несколько возрастает.

3. Действие температуры аналогично действию концентрации комплексного иона.

4. Показано, что плотность тока при постоянных T и ΔE пропорциональна $c^{2/3}$, где c — концентрация комплексного аниона $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$.

Горьковский политехнический институт им. А. А. Жданова

Поступила 10.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Левин, Журн. физ. химии, 15, 948, 1941.
2. А. И. Левин, Журн. физ. химии, 19, 372, 1945.
3. С. В. Горбачев, А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 25, 1384, 1951.
4. С. В. Горбачев, А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 26, 399, 1952.
5. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 883, 1950.
6. И. Л. Агафонов, А. Л. Агафонова и И. Г. Щербаков, Журн. физ. химии, 28, 147, 1954.
7. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 26, 1303, 1952.
8. С. В. Горбачев, Н. П. Жук, Журн. физ. химии, 25, 841, 1951.
9. А. В. Измайлов, С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 26, 296, 1952.
10. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1950.

О РОЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРИ КОЛЕБАНИЯХ МОЛЕКУЛ

П. Г. Маслов

Изучение строения молекул имеет важное значение для понимания многих физических и химических свойств вещества. Поэтому естественно, что развитию, углублению теории химического строения А. М. Бутлерова в настоящее время уделяется особое внимание. Нет сомнений, что для этого необходима совместная работа физиков и химиков.

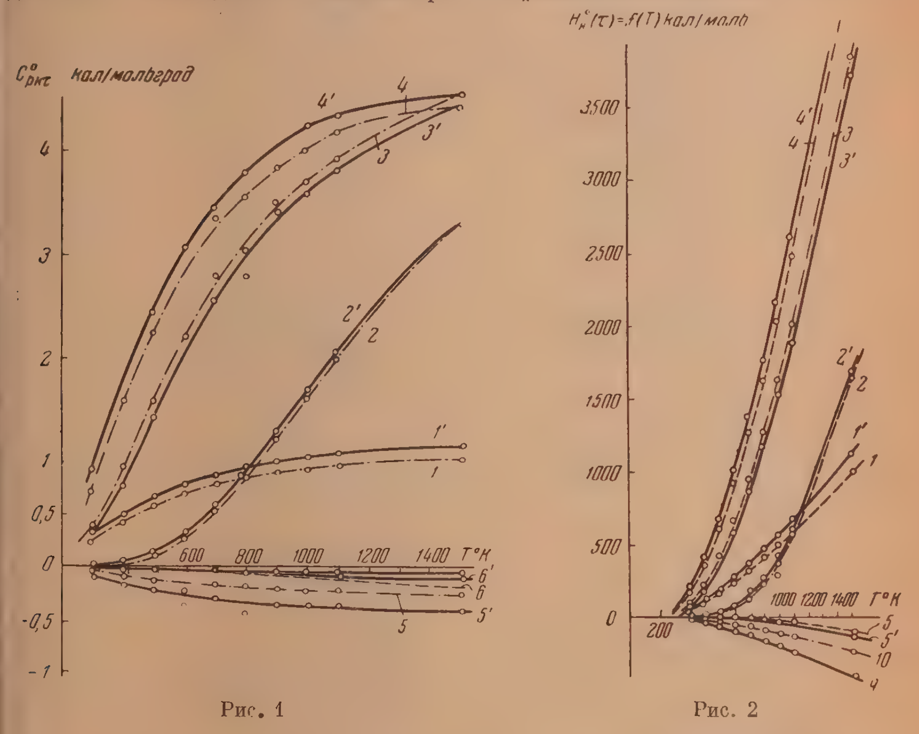


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Зависимость долей колебательной теплоемкости этана, обусловленных каждым из видов динамического и кинематического взаимодействий τ от температуры T.

$1 - C^{\circ}_{pk}(k^{*}_{C}) = f_1(T)$; $1' - C^{\circ}_{pk}(a_{C}) = f_{1'}(T)$; $2 - C^{\circ}_{pk}(k^{*}_{q_H}) = f_2(T)$; $2' - C^{*}_{pk}(a_{q_H}) = f_{2'}(T)$;

$3 - C^{\circ}_{pk}(k^{*}_{\alpha}) = f_3(T)$; $3' - C^{\circ}_{pk}(a_{k^{*}_{\alpha}}) = f_{3'}(T)$; $4 - C^{\circ}_{pk}(k^{*}_{\beta}) = f_4(T)$; $4' - C^{\circ}_{pk}(a_{k_\beta}) = f_{4'}(T)$;

$5 - C^{\circ}_{pk}(H^{*}) = f_5(T)$; $5' - C^{\circ}_{pk}(a_{H^*}) = f_{5'}(T)$; $6 - C^{\circ}_{pk}(a^{*}) = f_6(T)$; $6' - C^{\circ}_{pk}(a_{a^*}) = f_{6'}(T)$

Рис. 2. Зависимость от температуры T долей теплосодержания $H^{\circ}_{k}(\tau)$, обусловленных различными видами динамического ($k_{ij}{}^{*}$) и кинематического взаимодействия структурных групп в молекуле этана

$1 - H^{\circ}_{k}(k^{*}_{CC}) = f_1(T)$; $1' - H^{\circ}_{k}(a_{CC}) = f_{1'}(T)$; $2 - H^{\circ}_{k}(k^{*}_{q_H}) = f_2(T)$; $2' - H^{\circ}_{k}(a_{q_H}) = f_{2'}(T)$;

$3 - H^{\circ}_{k}(k^{*}_{\alpha}) = f_3(T)$; $3' - H^{\circ}_{k}(a_{k_\alpha}) = f_{3'}(T)$; $4 - H^{\circ}_{k}(k^{*}_{\beta}) = f_4(T)$; $4' - H^{\circ}_{k}(a_{k_\beta}) = f_{4'}(T)$;

$5 - H^{\circ}_{k}(a^{*}) = f_5(T)$; $5' - H^{\circ}_{k}(a_{a^*}) = f_{5'}(T)$;

Центральным вопросом указанной проблемы следует считать разработку методов количественной оценки роли взаимных влияний внутри молекулы на свойства вещества.

Было бы весьма ценно решить задачу методами квантовой механики. Однако даже для сравнительно несложных молекул квантово-механиче-



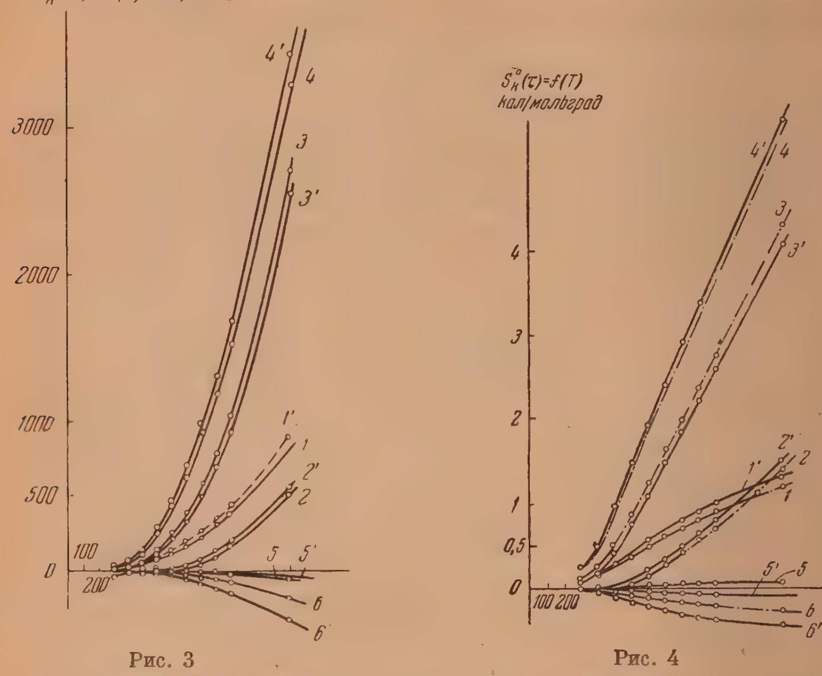


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Зависимость от температуры долей $Z^{\circ}_{k}(\tau)$ колебательной свободной энергии этана, обусловленных тем или иным видом динамического (k^{*}_{ij}) или кинематического взаимодействия (a_{ij}).

1 — $Z^{\circ}_{k}(k^{*}_{C}) = f_1(T)$; $1'$ — $Z^{\circ}_{k}(a_{k^{*}_{C}}) = f_{C'}(T)$; 2 — $Z^{\circ}_{k}(k^{*}_{q_H}) = f_2(T)$; $2'$ — $Z^{\circ}_{k}(a_{q_H}) = f_{2'}(T)$;

3 — $Z^{\circ}_{k}(k^{*}_{\alpha}) = f_3(T)$; $3'$ — $Z^{\circ}_{k}(a_{k_{\alpha}}) = f_{3'}(T)$; 4 — $Z^{\circ}_{k}(k^{*}_{\beta}) = f_4(T)$; $4'$ — $Z^{\circ}_{k}(a_{k_{\beta}}) = f_{4'}(T)$;

5 — $Z^{\circ}_{k}(a^{*}) = f_5(T)$; $5'$ — $Z^{\circ}_{k}(a_{a^{*}}) = f_{5'}(T)$; 6 — $Z^{\circ}_{k}(A^{*}) = f_6(T)$; $6'$ — $Z^{\circ}_{k}(a_{A^{*}}) = f_{6'}(T)$

Рис. 4. Зависимость от температуры долей $S^{\circ}_{k}(\tau)$ колебательной энтропии этана, обусловленных тем или иным видом динамического (k^{*}_{ij}) или кинематического взаимодействия (a_{ij}).

(a_{ij}).

1 — $S^{\circ}_{k}(k^{*}_{C}) = f_1(T)$; $1'$ — $S^{\circ}_{k}(a_{k_C}) = f_{1'}(T)$; 2 — $S^{\circ}_{k}(k^{*}_{q_H}) = f_2(T)$; $2'$ — $S^{\circ}_{k}(a_{k^{*}_{q}}) = f_{2'}(T)$;

3 — $S^{\circ}_{k}(K^{*}_{\alpha}) = f_3(T)$; $3'$ — $S^{\circ}_{k}(a_{k^{*}_{\alpha}}) = f_{3'}(T)$; 4 — $S^{\circ}_{k}(K^{*}_{\beta}) = f_4(T)$; $4'$ — $S^{\circ}_{k}(a_{k^{*}_{\beta}}) = f_{4'}(T)$;

5 — $S^{\circ}_{k}(H^{*}) = f_5(T)$; $5'$ — $S^{\circ}_{k}(a_{H^{*}}) = f_{5'}(T)$; 6 — $S^{\circ}_{k}(A^{*}) = f_6(T)$; $6'$ — $S^{\circ}_{k}(a_{A^{*}}) = f_{6'}(T)$

ское решение вопроса наталкивается практически на непреодолимые в наше время математические трудности.

Нам представляется разумным, пока нет более совершенной методики, использовать для этого теорию колебаний молекул, путем развития ее на основе коэффициентов влияния k^{*}_{ij} [1].

Предложенная в [2] методика разложения термодинамических свойств при колебаниях молекул по параметрам последних τ ($\tau = k^{*}_{ij}$, a_{ij} [3]) позволяет приближенно судить о роли взаимодействий внутри молекулы на те или иные термодинамические свойства вещества.

Разложение колебательной теплоемкости C^0_{pk} этана по параметрам при 500° К

τ \ ν_i	Колебательные теплоемкости C^0_{pki} для каждого из колебаний ν_i в кал/моль · град											
	993	2925	1428,6	2894	1379	2963	1460	1156,1	2994,3	1486	826,4	$C^0_{pk\tau}$
k^*_C	0,584	0	0,002	—	—	—	—	—	—	—	—	0,586
k^*_{gH}	0,002	0,016	0	0,017	0	0,015	0	0,002	0,014	0	0	0,097
k^*_α	0,066	0,001	0,441	0,001	0,425	0	0,188	0,003	0	0,183	0,017	1,716
k^*_β	0,063	0,001	0,420	0,001	0,405	0	0	0,349	0	0,003	0,390	2,374
H^*	0	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	0
h^*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
a^*	0,004	—0,001	0,002	—0,001	0	0,001	0,002	—0,006	—0,001	—0,001	—0,002	—0,014
A^*	—0,115	0	—0,016	—	—	—	—	—	—	—	—	—0,131
l^*_α	—0,053	—0,001	—0,355	—0,001	—0,342	0	0,076	0,001	0	0,074	0,007	—0,436
l^*_β	—0,053	—0,001	—0,355	—0,001	—0,342	0	0	0,147	0	0,001	0,165	—0,126
$l^*_{\alpha\beta}$	0,023	0	0,157	0	0,151	0	0,001	—0,006	0	0,004	—0,015	0,299
$\bar{m}_\alpha$	0,001	0	—0,009	0	—0,008	0	0,004	0	0	—0,004	0	—0,916
$\bar{m}_\beta$	—0,013	0	—0,089	0	0,085	0	0	—0,074	0	0,001	0,082	0,001
$\bar{n}_{\alpha\beta}$	0,010	0	0,070	0	—0,067	—	—	—	—	—	—	—
$\bar{a}_{11}$	0,665	0	0,001	0,017	0	0,015	0,001	0,010	0,013	0,001	0,001	0,765
$\bar{a}_{22}$	0,021	0,015	0	0	0,317	0	0,268	0,007	0	0,251	0,078	1,561
$\bar{a}_{33}$	0,094	0	0,297	—	—	0	0	0,429	0	0,001	0,690	2,631
$\bar{a}_{12}$	—0,040	0	0	0	0	0	0,003	0,002	0	—0,002	0,005	—0,024
$\bar{a}_{13}$	—0,218	0	—0,014	—	—	0	—0,001	—0,022	0	0	—0,002	—0,332
$\bar{a}_{23}$	0,007	0	0,001	—	—	0	0	—0,010	0	0,010	—0,122	—0,236
$\sum_{k^*_{ij}} C^0_{pki}(k^*_{ij})$	0,510	0,016	0,284	0,016	0,307	0,014	0,270	0,415	0,014	0,260	0,647	4,373
$\sum_{a_{ij}} C^0_{pki}(a_{ij})$	0,510	0,015	0,285	0,017	0,308	0,015	0,270	0,415	0,013	0,261	0,647	4,365
$C^0_{pk} = \sum C^0_{pki}$	1,020	0,031	0,569	0,033	0,615	0,029	0,540	0,830	0,027	0,521	1,294	8,738

Таблица 2

Разложение теплосодержания H_k^0 для колебаний этана по параметрам при 500°K

ν_i / τ	Теплосодержание H_k^0 для каждого из колебаний ν_i в кал/моль											
	993	2925	1428,6	2894	1379	2963	1460	1156,1	2994,3	1486	826,4	$H_{k\tau}^0$
k_C^*	95,940	0,022	0,199	—	—	—	—	—	—	—	—	96,161
$k_{q_{II}}^*$	0,420	1,968	0,008	2,042	0	0,865	0,017	0,232	0,792	0,021	0,015	8,322
k_α^*	11,010	0,082	52,745	0,044	52,535	0,006	22,083	0,447	0,006	21,094	3,461	210,610
k_β^*	10,498	0,079	50,288	0,042	50,087	0,005	0,017	50,550	0,007	0,306	74,064	362,892
H^*	0,061	—0,001	0	—	—	—	—	—	—	—	—	0,060
h^*	—0,002	—0,010	0	0,011	0	0,005	0	0,001	0,004	0	0	—0,003
a^*	0,620	—0,082	10,187	—0,061	0,055	—0,040	0,172	—0,919	—0,041	—0,0162	—0,375	—2,011
A^*	—19,178	—0,025	—1,911	—	—	—	—	—	—	—	—	—21,114
l_α^*	—8,868	—0,066	—42,478	—0,035	—42,308	0,002	8,892	0,180	0,002	8,494	1,333	—55,949
l_β^*	—8,868	—0,066	—42,478	—0,035	—42,308	0,002	0,007	21,349	0,003	0,129	31,280	11,785
$l_{\alpha\beta}^*$	3,915	0,029	18,753	0,016	18,677	—0,001	0,114	—0,865	0,001	0,462	—2,850	35,112
$\bar{m}_\alpha$	0,216	0,0016	—1,038	0,001	1,034	0	0,434	0,008	0	—0,415	—0,065	—2,359
$\bar{m}_\beta$	—2,214	—0,0166	—10,604	0,009	10,561	—0,001	—0,004	—10,658	0,001	0,068	15,616	7,779
$\bar{n}_{\alpha\beta}$	1,735	—0,0130	8,309	—0,007	—8,276	—	—	—	—	—	—	1,748
$\bar{a}_{11}$	107,930	0,003	0,105	1,007	0,003	0,858	0,071	1,527	0,780	0,083	0,196	116,078
$\bar{a}_{22}$	3,544	0,916	0,032	0,007	37,954	0,002	31,462	1,051	0,002	28,886	14,845	194,949
$\bar{a}_{33}$	15,770	0,013	35,479	—	—	0,001	0,014	62,006	0,001	0,165	131,095	437,726
$\bar{a}_{12}$	—6,700	0,0172	—0,020	—0,013	0,051	—0,008	0,299	0,296	0,008	—0,289	0,955	—4,175
$\bar{a}_{13}$	—36,385	—0,0053	—1,703	—	—	—0,010	—0,148	—3,242	—0,002	—0,010	—0,405	—45,731
$\bar{a}_{23}$	1,129	—0,0166	0,160	—	—	0	—0,016	—1,473	0	1,145	—23,113	—45,642
$\sum_{k_{ij}^*} H_{ki}^0 (k_{ij}^*)$	85,278	0,927	34,053	1,001	37,998	0,843	31,700	60,173	0,774	29,987	122,928	653,033
$\sum_{a_{ij}} H_{ki}^0 (a_{ij})$	85,278	0,927	34,054	1,002	37,998	0,844	31,700	60,173	0,774	29,986	122,928	653,033
H_{ki}^0	170,556	1,854	68,107	2,003	75,996	1,687	63,400	120,346	1,548	59,973	245,856	1306,066

Таблица 5

Разложения свободной энергии Z_k^0 для колебаний этана по параметрам τ при 500°K

τ \ ν_i	Свободная энергия $-Z_{ki}^0$ каждого из колебаний ν_i в кал/моль											
	993	2925	1428,6	2894	1379	2963	1460	1156,1	2994,3	1486	826,4	$-Z_{k\tau}^0$
k_C^*	33,042	0	0,050	—	—	—	—	—	—	—	—	33,092
k_H^*	0,145	0	0,002	0	0	0	0,004	0,026	0	0,003	0,006	0,225
k_α^*	3,792	0	13,276	0	14,295	0	5,331	0,049	0	2,616	1,341	50,037
k_β^*	3,616	0	12,658	0	15,629	0	0,004	5,584	0	0,038	29,998	101,151
H^*	0,021	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	0,021
h^*	—0,001	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—0,001
a^*	0,214	0	0,047	0	0,015	0	—0,040	—0,102	0	—0,020	—0,152	—0,188
A^*	—6,605	0	—0,481	—	—	—	—	—	—	—	—	—7,086
l_α^*	—3,054	0	—10,692	0	—11,512	0	2,140	0,020	0	0,053	0,540	—17,738
l_β^*	—3,054	0	—10,692	0	—11,512	0	0,002	2,358	0	0,016	12,912	5,318
$l_{\alpha\beta}^*$	1,348	0	4,720	0	5,082	0	0,028	—0,096	0	0,057	—1,154	8,820
$\bar{m}_\alpha$	0,074	0	0,261	0	—0,281	0	0,105	0,001	0	—0,052	—0,026	0,110
$\bar{m}_\beta$	—0,763	0	—2,669	0	2,874	0	—0,001	—1,178	0	0,008	6,325	9,750
$n_{\alpha\beta}$	0,598	0	2,092	0	2,252	—	—	—	—	—	—	0,438
$\bar{a}_{11}$	37,171	0	0,026	0	0,001	0	0,017	0,169	0	0,010	0,080	37,750
$\bar{a}_{22}$	1,220	0	0,008	0	10,328	0	7,595	0,116	0	3,584	6,025	46,204
$\bar{a}_{33}$	5,431	0	8,930	0	—	0	0,009	6,867	0	0,020	53,078	135,297
$\bar{a}_{12}$	2,308	0	—0,005	—	0,011	0	0,072	0,033	0	—0,036	0,387	—2,385
$\bar{a}_{13}$	—12,531	0	—0,429	—	—	0	—0,036	—0,358	0	- 0,001	—0,164	—14,078
$\bar{a}_{23}$	0,390	0	0,040	—	—	0	—0,004	—0,163	0	0,142	—9,616	—18,847
$-\sum_{k_{ij}^*} Z_{ki}^0 (k_{ij}^*)$	29,373	0	8,571	0	10,339	0	7,653	6,663	0	3,719	49,790	183,933
$-\sum_{a_{ij}} Z_{ki}^0 (a_{ij})$	29,373	0	8,571	0	10,339	0	7,653	6,663	0	3,719	49,790	183,933
$-Z_{ki}$	58,746	0	17,142	0	20,678	0	15,306	13,326	0	7,438	99,580	367,866

Таблица 4

Разложение колебательной энтропии S^0_k этана по параметрам молекулы при 500° K

ν_i / τ	Энтропия S^0_k на каждое из колебаний ν_i в кал/моль·град.											
	993	2925	1428,6	2894	1379	2963	1460	1156,1	2994,3	1486	826,4	$S^0_{k\tau}$
k^*_c	0,298	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	0,298
$k^*_{q_H}$	0,001	0,002	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,003
k^*_α	0,030	0	0,132	0	0,133	0	0,055	0,001	0	0,048	0,009	0,521
k^*_β	0,028	0	0,126	0	0,127	0	0	0,112	0	0,001	0,208	0,958
H^*	0	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	0
h^*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
a^*	0,002	0	0	0	0	0	0	—0,002	0	0	—0,001	—0,004
A^*	—0,052	0	—0,005	—	—	—	—	—	—	—	—	—0,057
l^*_α	—0,024	0	—0,106	0	—0,107	0	0,022	0	0	0,019	0,004	—0,147
l^*_β	—0,024	0	—0,106	0	—0,107	0	0	0,047	0	0	0,088	—0,033
$l^*_{\alpha\beta}$	0,010	0	0,047	0	0,047	0	0	—0,002	0	0,001	—0,008	0,086
$\bar{m}_\alpha$	0,001	0	0,003	0	0,003	0	0,001	0	0	0,001	0	0,001
$\bar{m}_\beta$	—0,006	0	—0,026	0	0,027	0	0	—0,024	0	0	0,044	0,035
$\bar{n}_{\alpha\beta}$	0,005	0	0,021	0	—0,021	—	—	—	—	—	—	0,005
$\bar{a}_{11}$	0,290	0	0	0	0	0	0	0,003	0	0	0,001	0,298
$\bar{a}_{22}$	0,010	0,001	0	0	0,096	0	0,078	0,002	0	0,065	0,042	0,481
$\bar{a}_{33}$	0,042	0	0,089	—	—	0	0	0,138	0	0	0,368	1,143
$\bar{a}_{12}$	—0,018	0	0	0	0	0	0,001	0	0	0,001	0,003	—0,012
$\bar{a}_{13}$	—0,098	0	—0,004	—	—	0	0	0,007	0	0	—0,001	—0,118
$\bar{a}_{33}$	0,003	0	0	—	—	0	0	0,003	0	0,003	—0,065	—0,127
$\sum_{k_{ij}} S^0_{ki}(k^*_{ij})$	0,229	0,001	0,085	0	0,096	0	0,078	0,133	0	0,067	0,345	1,668
$\sum_{a_{ij}} S^0_{ki(a_{ij})}$	0,229	0,001	0,085	0	0,097	0	0,079	0,134	0	0,068	0,346	1,665
$S^0_{\nu_i}$	0,458	0,002	0,170	0	0,193	0	0,157	0,267	0	0,135	0,691	3,333

Отмеченным выше методом [2] ниже произведено разложение колебательных термодинамических свойств этана в парообразной фазе и стандартных условиях [4] по параметрам k_{ij}^* и a_{ij} при различных фиксированных температурах: 250, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500 и 1600° K; однако для краткости здесь приведены лишь итоги для $T = 500°$ K (табл. 1—4). На рис. 1—4 представлены графики зависимости от температуры: 1) долей молярной теплоемкости $C^0_{pk\tau}$, 2) долей теплосодержания $H^0_{k\tau}$, 3) долей колебательной свободной энер-

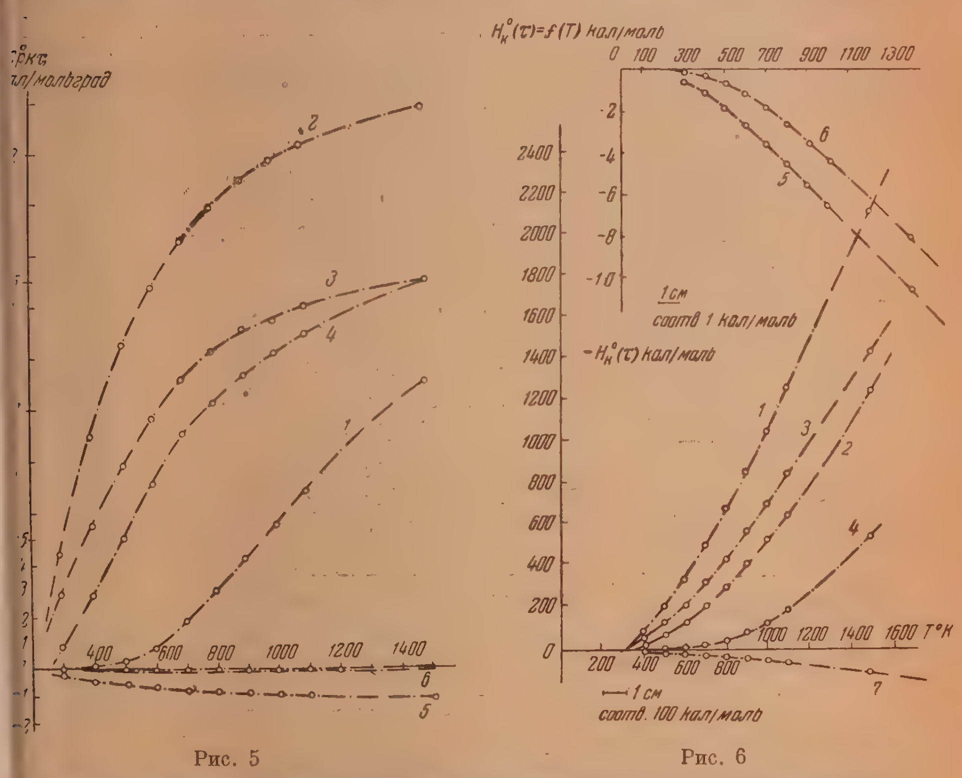


Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Зависимость долей колебательной теплоемкости этана, приходящихся на отдельную связь, угол или их взаимодействие от температуры $T°$ K

$1 — C^0_{pk}$ (C — H) $= f_1$ (T); $2 — C^0_{pk}$ (C — C) $= f_2$ (T); $3 — C_{pk}$ (C — C — H) f_3 (T);

$4 — C_{pk}$ (H — C — H) $= f_4$ (T); $5 — C^0_{pk\,A} = f_5$ (T); $6 — C^0_{pk}(H^*_a) = f$ (T); $C^0_{k(a)} = f_6$ (T)

Рис. 6. Зависимость от температуры T суммарных долей $H^0_k(\tau)$ теплосодержания, приходящихся на каждую из связей, угол или их взаимодействие

$1 — H^0_k (k^*_C)_{C—C} = f_1$ (T); $2 — H^0_k (k^*_\alpha)_{HCH} = f_2$ (T); $3 — H^0_k (k^*_\beta)_{CCH} = f_3$ (T); $4 — H^0_k (k^*_{qH})_{CH} = f_4$ (T);

$5 — H^0_k (H^*) = f_5$ (T); $6 — H^0_k (k^*_C)_{CC} = f_6$ (T); $7 — H^0 (A^*) = f_7$ (T)

гии — $Z^0_{k\tau}$ и 4) долей колебательной энтропии $S^0_{k\tau}$, соответственно, обусловленных отдельными типами кинематического ($\tau = a_{ij}$) и динамического ($\tau = k^*_{ij}$) взаимодействий. Кроме того, на рис. 5—8 представлены графики зависимости от температуры суммарных долей тех же термодинамических функций $C^0_{pk\tau}$, $H^0_{k\tau}$, $— Z^0_{k\tau}$ и $S^0_{k\tau}$ этана, соответственно, порожденных совместно как динамикой (k^*_{ij}), так и кинематикой (a_{ij}) колебаний и приходящихся на отдельные валентные связи, углы между ними и на их взаимодействия.

Таблица 5

Распределение полной колебательной энергии $U^0_{кол}$ этана по отдельным валентным связям, углам между связями и их взаимодействиями при различных температурах

$T°K$ / τ	298,16	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1500
k^*_{cc}	1764,957	1830,959	1938,236	2075,409	2234,289	2410,904	2598,409	2793,394	3007,266	3845,288
k^*_{CH}	4327,515	4328,348	4330,976	4335,460	4351,057	4373,692	4411,475	4460,470	4521,872	4881,149
k^*_{α}	1960,717	1985,202	2024,524	2089,086	2166,063	2258,437	2368,694	2486,994	2610,527	3215,447
k^*_{β}	1211,692	1273,390	1340,003	1427,011	1533,840	1650,938	1776,231	1911,628	2058,247	2646,448
H^*	—3,379	—3,910	—4,486	—5,223	—6,072	—6,993	—7,963	—8,954	—9,960	—14,067
h^*	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100
a^*	—57,966	—58,100	—58,291	—58,629	—59,127	—59,779	—60,602	—61,620	—62,801	—66,234
A^*	—106,750	—111,362	—116,618	—123,058	—131,492	—140,483	—150,194	—160,328	—175,852	—215,792
$\sum$	45060,931	45483,02	46203,77	47226,00	48512,61	50038,47	51780,45	53686,97	55747,32	65559,50
$U^0_{к_{адд}}$	27630,050	27801,05	27916,32	28088,17	28340,63	28652,25	29067,26	29556,21	30138,50	33132,18

Итоги разложений показывают, что примерно до 500° K в образовании колебательных термодинамических функций C^0_{pk}, H^0_k, $-Z^0_k$ и S^0_k основную роль играют малые частоты колебаний, при более высоких температурах роль бо́льших по величине частот колебаний быстро увеличивается; поэтому при вычислении термодинамических функций следует принимать во внимание все частоты. Напротив, в образовании полной колебательной энергии в существенной мере принимают участие все основные частоты колебаний, особенно же большие частоты валентных колебаний свя-

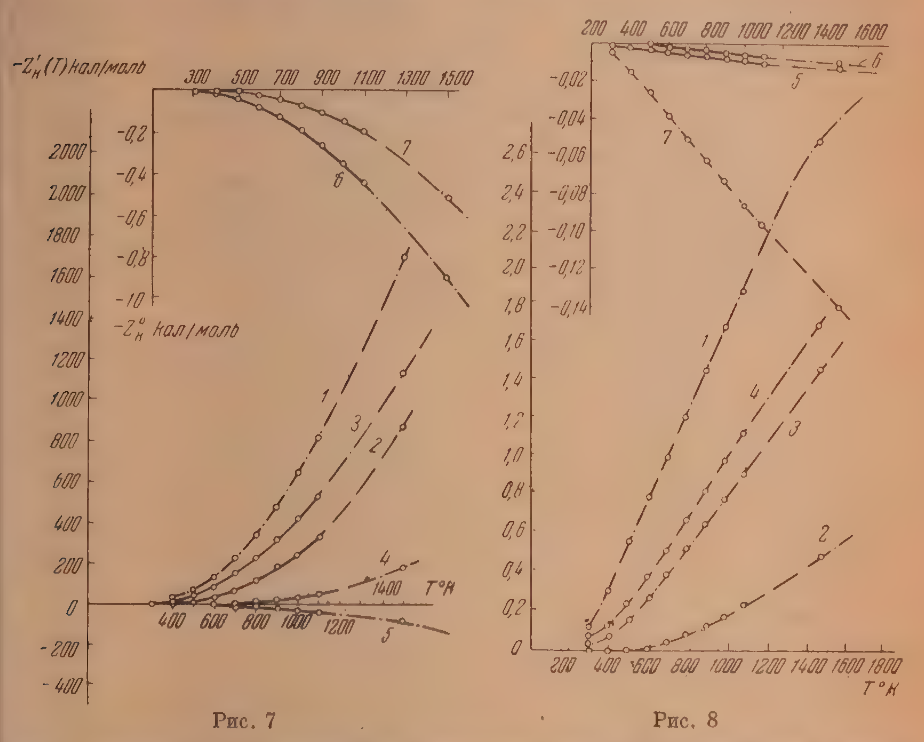


Рис. 7 Рис. 8

Рис. 7. Зависимость от температуры суммарных долей $-\overset{\circ}{Z}_k(\tau)$ свободной колебательной энергии, приходящихся на каждую из связей, углов между связями и их взаимодействий

$1 - -\overset{\circ}{Z}_k(\overset{\circ}{k}_{cc}) = f_1(T)$; $2 - -\overset{\circ}{Z}_k(k^*_{\alpha HCH}) = f_2(T)$; $3 - -Z(\overset{\circ}{k}_{\beta CCH}) = f(T)$; $4 - -\overset{\circ}{Z}_k(k^*_{CH}) = f_4(T)$

$5 - -\overset{\circ}{Z}_k(A^*) = f_5(T)$; $6 - -\overset{\circ}{Z}_k(H^*) = f_6(T)$; $7 - -\overset{\circ}{Z}_k(a^*) = f_7(T)$

Рис. 8. Зависимость от температуры составляющих $\overset{\circ}{S}_k(\tau)$ колебательной энтропии, обусловленных как динамикой (k^*_{ij}), так и кинематикой (a_{ij}) колебаний и приходящихся на отдельные связи, углы между связями и их взаимодействия

$1 - \overset{\circ}{S}_k(k^*_{CC}) = f_1(T)$; $2 - \overset{\circ}{S}_k(k^*_{\alpha H})_{CH} = f_2(T)$; $3 - \overset{\circ}{S}_k(\overset{*}{\alpha}) = f_3(T)$; $4 - \overset{\circ}{S}_k(k^*_{\beta}) = f_4(T)$;

$5 - \overset{\circ}{S}_k(H) = f_5(T)$; $6 - \overset{\circ}{S}_k(a^*) = f_6(T)$; $7 - \overset{\circ}{S}_k(A^*) = f_7(T)$

зей. В табл. 5 приведено распределение полной колебательной энергии $U^0_{\text{кол}}$ этана по отдельным валентным связям, углам между связями и их различным взаимодействиям при различных температурах.

Рис. 1—4 свидетельствуют о том, что кинематические и динамические взаимодействия играют, примерно, одинаковую роль в образовании термодинамических функций. Правда, для взаимодействия валентной связи C—C с углами C—$\hat{C}$—H; H—$\hat{C}$—H [зависимости $H^0_k(a_{A^*}) = f_6(T)$, $S^0_k(a_{A^*}) = f_7(T)$ и т. д.] роль кинематики много больше, чем роль дина-

мики (k^*_{ij}). С повышением температуры вклад кинематических взаимодействий возрастает немного быстрее, чем вклад динамики колебаний, что особенно заметно для типов взаимодействий, содержащих большое число атомов С. Повидимому, вообще как при заданной температуре, так и с повышением ее в образовании термодинамических функций роль кинематических взаимных влияний будет тем больше, чем более тяжелые атомы участвуют во взаимодействии и чем большее их число имеется в данных типах взаимодействующих структурных групп.

На рис. 9 изображена роль взаимных влияний в образовании колебательных термодинамических функций при различных температурах. Видно, что теплоемкость C^0_{pk}, теплосодержание H^0_k, энтропия S^0_k и свободная энергия $-Z^0_k$ почти на 80% обусловлены углами и различными взаимодействиями структурных групп. Общий вклад валентных невзаимодействующих связей составляет приблизительно 18—20%. Колебания углов и различные виды взаимодействий порождают примерно до 40% всей полной колебательной энергии U^0_k (рис. 9).

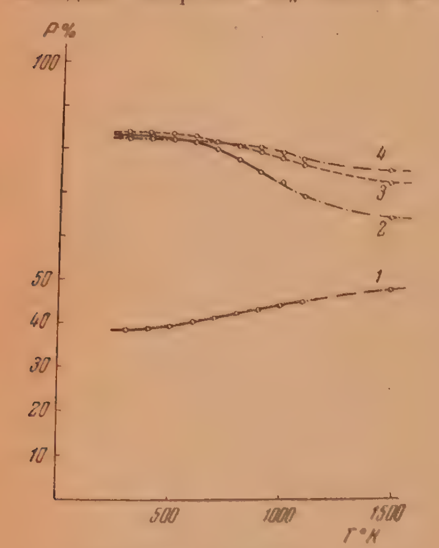


Рис. 9. Роль взаимодействий в образовании термодинамических функций в зависимости от температуры T.

$1 - p = U^0_{k(\text{вз})}/U^0_k = f_1(T)$;

$2 - p = C^0_{pk(\text{вз})}/C^0_{pk} = f_2(T)$;

$3 - p = H^0_{k(\text{вз})}/H^0_k = f_3(T)$;

$4 - p = S^0_{k(\text{вз})}/S^0_k = f_4(T)$;

Таким образом, по крайней мере, для колебательных термодинамических функций этана, не уместно говорить об аддитивности по связям. Это заключение верно и для остальных молекул н-алканов, так как по мере усложнения молекулы число типов взаимных влияний и углов увеличивается не менее быстро, чем число валентных связей С — С и С — Н.

Более того, принцип аддитивности по изолированным связям (именно по изолированным, так как предполагается, что взаимные влияния малы), с философской точки зрения, представляет собой проявление метафизических концепций в физике и химии. Одновременно он противоречит основным положениям теории химического строения А. М. Бутлерова. Из этого, однако, не следует делать вывод, что мы против аддитивности вообще. Наоборот, мы опираемся на аддитивность, но в более широком смысле [2].

ВЫВОДЫ

1. Приближенно произведена оценка роли взаимных влияний структурных групп, образующих молекулу этана, на ее термодинамические свойства при колебаниях молекулы.

2. Показано, что в этих условиях взаимодействия играют весьма важную и даже определяющую роль в величинах термодинамических свойств.

Поступила
23. IX. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Г. Маслов, ДАН, 67, 819, 1949; 71, 867, 1950; 70, 985, 1950; 79, 767, 1951.
2. П. Г. Маслов, Журн. физ. химии, 26, 1311, 1952.
3. М. А. Ельяшевич, Усп. физ. наук, 28, 65, 1946.
4. Б. Ф. Додж, Химическая термодинамика, ИИЛ, 1950.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИКЕЛЯ ГИПОФОСФИТОМ

I. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

К. М. Горбунова и А. А. Никифорова

Получение металлических осадков на поверхности металлов при воздействии восстановителей на растворы солей без применения электрического тока привлекает внимание, в первую очередь, с точки зрения возможности его практического использования для нанесения защитных и декоративных покрытий. Интерес к нему обусловлен, с одной стороны, более благоприятными возможностями нанесения равномерных покрытий на изделия со сложным рельефом и развитыми внутренними поверхностями, с другой стороны, расширением возможности нанесения покрытий при отсутствии специального электрического оборудования.

Наряду с этим большой интерес вызывает своеобразие механизма этой реакции, протекающей только на поверхности некоторых металлов.

На возможность восстановления никеля в виде порошка при воздействии гипофосфита на раствор никелевой соли указывал еще Вюрти [1] свыше ста лет тому назад. Более детально эта реакция была обследована в работах Зивертса [2], Брето [3], Паали и Фридеричи [4], Шолдера и Гекеля [5], Шолдера и Гакена [6], интересовавшимися ею по разным причинам. Во всех вышеупомянутых исследованиях процесс восстановления никеля и кобальта протекал в объеме нагретого раствора с высокой концентрацией гипофосфита, порядка нескольких сот граммов на литр.

Для того чтобы вызвать реакцию, раствор требовалось нагревать в течение нескольких часов, но как только образовывался никель, реакция начинала протекать бурно с выделением большого количества водорода. Металл в этих условиях выделялся в основном в виде темного порошка в объеме раствора и лишь частично в виде легко отслаивающегося от стенок стеклянного сосуда зеркального осадка. Продукт восстановления был не чистый металл, а смесь его с «фосфидами».

В более поздних работах Бреннера и Риддела [7] была выявлена возможность получения путем химического восстановления плотных осадков никеля и кобальта или их сплава, внешне сходных с покрытиями, получающимися в гальваностегических ваннах. Образование осадков такого типа протекает в растворах при значительно меньших концентрациях гипофосфита, однако процесс этот возникает лишь на поверхности некоторых металлов. Дальнейшее развитие процесса протекает, повидимому, при каталитическом воздействии самого никеля или кобальта. Этот избирательный каталитический эффект влияния исходной поверхности проявляется при восстановлении никеля как в кислых, так и в аммиачных растворах. Кобальт, вообще не восстанавливающийся в кислых растворах, в аммиачных растворах восстанавливается также не на всех металлах.

Согласно представлениям авторов упомянутых работ, суммарная реакция восстановления никеля может быть представлена в следующем виде:

$$NiCl_2 + NaH_2PO_2 + H_2O \rightarrow Ni + NaH_2PO_3 + 2HCl, \quad (1)$$

из которой следует, что процесс восстановления приводит к подкислению раствора.

Выделение водорода, обычно сопровождающее этот процесс, рассматривается как результат побочной реакции разложения гипофосфита, протекающего по уравнению:

$$NaH_2PO_2 + H_2O \rightarrow NaH_2PO_3 + H_2. \quad (2)$$

Таким образом предполагалось, что в обеих реакциях происходит окисление гипофосфита в фосфит.

В работе П. П. Беляева, М. И. Зильберфарб и М. П. Гарстовской [8], опубликованной в период завершения настоящего исследования, авторы считают, что процесс восстановления никеля протекает при окислении гипофосфита до фосфорной кислоты

$$NiSO_4 + NaH_2PO_2 + 2H_2O \rightarrow Ni + NaH_2PO_4 + H_2 + H_2SO_4. \quad (3)$$

Изучение литературы, посвященной рассмотрению этой интереснейшей реакции, выявило, что имеющийся экспериментальный материал оказывается совершенно недостаточным для его практического использования. Серьезные трудности в этом направлении возникают в связи с полной неясностью в отношении механизма протекания этой реакции.

УСЛОВИЯ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИКЕЛЯ В РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ГИПОФОСФИТ

Как отмечалось выше, восстановление никеля гипофосфитом оказывается возможным как в кислых, так и в щелочных растворах; восстановление же кобальта или его «сплавов» с никелем протекает только в щелочных растворах.

Исходный раствор содержит соль соответствующего металла, восстановитель и добавки, сообщающие раствору буферные свойства. Щелочные растворы содержат, кроме того, комплексообразующую добавку, препятствующую выпадению гидроокиси при pH=8—10.



Рис. 1. Изменение скорости покрытия во время работы ванны. $t = 90°$ C. Состав раствора: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 30 г/л и гипофосфита 10 г/л, *а* — с добавлением лимоннокислого натрия 10 г/л; pH=4,48; *б* — с добавлением гликолевокислого натрия 10 г/л; pH = 4,4

Предварительные опыты показали, что при погружении некоторых металлов в нагретый до $t = 90—95°$C раствор на поверхности металла осаждается плотный, блестящий слой восстановленного никеля. Этот осадок значительно тверже обычного никеля, прочно сцеплен с поверхностью основного металла, однако в толстых слоях при изгибе дает трещины. Выделение металла сопровождается обильным выделением газа. Скорость осаждения никеля приблизительно соответствует скорости гальваностегического метода (в кислых растворах до 12 μ/час).

Значительно меньшая скорость восстановления никеля в щелочных растворах (4—5 μ/час), а также неустойчивость проверенных нами аммиачных растворов (выделение NH_3) обусловили то обстоятельство, что изучению были подвергнуты кислые растворы.

Уже предварительные опыты показали, что решающим фактором в оценке возможности практического использования процесса является необычайная чувствительность скорости осаждения никеля к изменениям, происходящим в растворе по мере протекания процесса восстановления. Резкое падение скорости осаждения никеля с течением времени работы наблюдалось во всех изученных нами растворах. На рис. 1 представлены данные, характеризующие падение скорости выделения никеля из растворов, содержащих в качестве буферных добавок гликолевокислый натрий и лимоннокислый натрий.

Ввиду того что реакция восстановления протекает только на вносимой в раствор поверхности, скорость изменения в составе раствора определяется ее величиной. Описанные ниже опыты с установлением зависимости падения скорости покрытия от отношения величины покрываемой поверхности к объему раствора однозначно подтвердили это.

Проведенный нами анализ отработанных растворов, содержащих в качестве буферных добавок гликолевокислый, лимоннокислый или уксуснокислый натрий, ни в одном случае не обнаружил в них фосфорно

кислоты; поэтому при анализе растворов основное внимание уделялось определению содержания гипофосфита и фосфита, а также кислотности раствора.

Изучая результаты многочисленных опытов, мы обратили внимание на то обстоятельство, что одновременно с падением скорости выделения никеля падает и скорость выделения водорода. Существование непосредственной связи между реакцией восстановления никеля гипофосфитом и реакцией, приводящей к образованию молекулярного водорода, послужило основанием для постановки целой серии опытов, направленных на вскрытие механизма этой сложной реакции.

ВЛИЯНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

В основной серии опытов осаждение никеля производилось на обеих сторонах пластинок из железа «Армко», размером 5×2,5 см; общая покрываемая поверхность составляла 25 см². Раствор содержал никелевую соль, гипофосфит натрия и буферную добавку. В качестве последней исследовались соли гликолевой, лимонной и уксусной кислот. Образец погружался в раствор, нагретый до $t = 90-95°C$ в колбе с отводом для выделяющегося газа, поступающего в эвдиометр. Скорость восстановления никеля характеризовалась толщиной осадка, образующегося в течение часа. Толщина устанавливалась путем взвешивания образцов до и после опыта.

Учитывая отмеченную выше зависимость падения скорости выделения никеля со временем от отношения величины покрываемой поверхности к объему раствора S/V, это соотношение поддерживалось всегда строго постоянным. В случае образцов с поверхностью в 25 см² объем раствора составлял 300 мл.

В основной серии опытов применялся раствор следующего состава:

хлористый никель	30 г/л,
гипофосфит натрия	10 г/л,
гликолевокислый натрий	10 г/л,

pH раствора = 4—4,2. Отклонения от указанных условий оговорены особо.

Влияние температуры

Опыты велись при $t = 30, 50, 70, 80$ и 90°C, причем для каждого опыта использовался свежий раствор. Продолжительность опыта — 1 час.

Наряду с определением количества никеля измерялось количество выделяющегося водорода. После проведения опыта устанавливалась кислотность раствора. На рис. 2 представлены данные, характеризующие зависимость скорости выделения никеля от температуры. Из рис. 2 видно, что при понижении температуры скорость восстановления никеля резко падает.

Измерение количества водорода показало, что одновременно со снижением скорости восстановления никеля падает и скорость выделения водорода.

Влияние pH раствора

Опыты проводились с растворами вышеуказанного состава, но разной кислотности. Продолжительность каждого опыта составляла один час. В предварительных опытах было установлено, что во время работы ванны происходит значительное повышение кислотности раствора, в связи с чем до и после покрытия производилось измерение pH раствора.

Так как измерения величины pH при помощи стеклянного электрода привели к результатам, полностью совпадающим с данными, полученными при помощи хингидронного электрода, в работе использовался в основном последний.

Результаты опытов представлены на рис. 3, из которого видно, что скорость осаждения никеля возрастает с увеличением pH раствора.

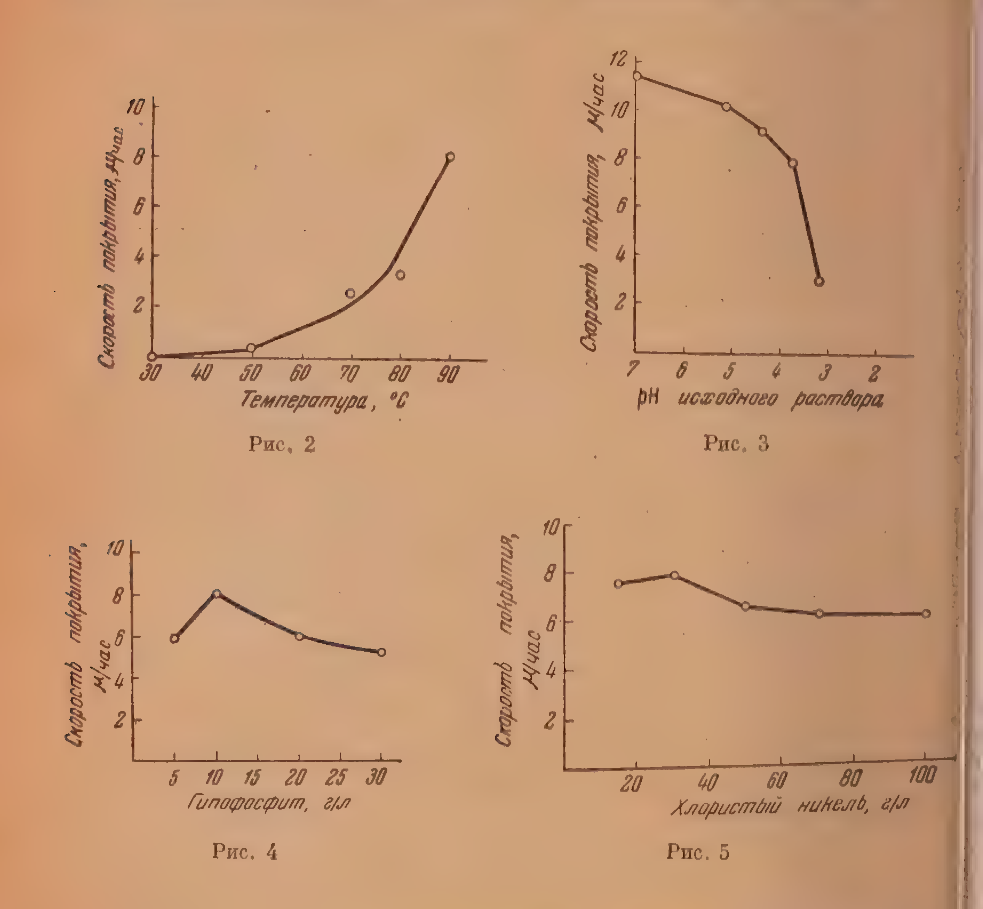


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 4

Рис. 5

Влияние концентрации гипофосфита

Влияние концентрации восстановителя исследовалось в вышеописанных условиях. Гипофосфит натрия вводился в количествах: 5, 10, 20, 30 г/л.

Как видно из рис. 4, скорость покрытия в исследованных растворах оказывалась наибольшей при концентрации гипофосфита 10 г/л.

Влияние концентрации никелевой соли

Хлористый никель добавлялся к раствору в количествах: 15, 30, 50, 70 и 100 г/л.

Результаты исследования приведены на рис. 5. Наибольшая скорость осаждения никеля соответствует концентрации никелевой соли 30 г/л. Увеличение концентрации никелевой соли свыше 50 г/л не влияет на скорость осаждения никеля.

Влияние концентрации гликолевокислого натрия

Гликолевокислый натрий вводился в основной раствор в количествах 5, 10, 15, 20, 30 и 40 г/л.

Результаты опытов приведены на рис. 6, из которого видно, что наибольшая скорость восстановления никеля соответствует концентрации, равной 20 г/л.

Влияние природы буферных добавок

В качестве буферных добавок исследовались лимоннокислый натрий и гликолевокислый натрий. Для сравнения проверялась скорость покрытия в растворе без добавки буферных соединений.

В данных опытах объем раствора составлял 125 см^3, поверхность образцов была 25 см^2, $t=90°$C, pH раствора=4, длительность осаждения 1 час. Результаты исследования приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав основного раствора: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 30 г/л; $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 10 г/л; буферная добавка

Отсутствует		Лимоннокислый натрий 50 г/л		Гликолевокислый натрий 10 г/л	
Ni г	Ni μ	Ni г	Ni μ	Ni г	Ni μ
0,0524	2,38	0,0992	4,5	0,1854	8,4

Из табл. 1 видно, что буферные добавки, введенные в раствор, увеличивают скорость восстановления никеля; лимоннокислый натрий в меньшей степени, чем гликолевокислый натрий. Повидимому, в этом влиянии в основном сказываются буферные свойства этих веществ; однако не исключена возможность, что существенное значение имеет и химическая природа этих добавок.

Влияние размера покрываемой поверхности на процесс восстановления никеля

Покрываемые поверхности (S) были следующие: 50; 25; 12,5 и 6,25 см при объеме раствора в 300 мл.

Таблица 2

Время τ в часах	Количество никеля в граммах, выделенного от начала опыта в течение τ часов на образцах поверхностью S см^2			
	6,25	12,5	25	50
1	—	0,0803	0,1400	0,2438
2	0,0895	0,1502	0,2455	—
4	0,1461	0,2503	—	—
Вес никеля в г/см^2 за 1 час	0,0052	0,0050	0,0049	0,0048

В каждом растворе производилось покрытие последовательно четырех образцов, каждый из которых выдерживался в растворе в течение одного часа. В табл. 2 приводятся результаты опытов.

Из данных табл. 2 вытекает, что время, необходимое для выделения одного и того же количества металла, обратно пропорционально величине загружаемой поверхности, т. е. в течение часа на 1 $см^2$ в данном растворе выделяется одно и то же количество никеля. Вследствие неодинаковых изменений в составе раствора при продолжительной работе ванны, в условиях больших значений отношения покрываемой поверхности к объему раствора S/V, такой пропорциональности между покрываемой поверхностью и временем покрытия не наблюдается. Однако и в этих условиях при погружении в один и тот же раствор одновременно двух образцов разной поверхности количество выделенного на них металла оказывалось точно пропорциональным их величине.

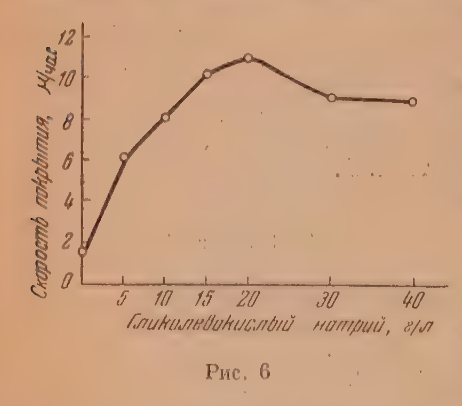


Рис. 6

Влияние природы металла

Возможность протекания процесса химического восстановления в кислом никелевом растворе исследовалась нами, кроме никеля и железа, на следующих металлах: медь, латунь, цинк, олово, алюминий, свинец, кадмий, платина. Осаждение производилось из раствора, содержащего: хлористый никель 30 г/л; гипофосфит натрия 10 г/л; лимоннокислый натрий 50 г/л; $pH = 4{,}5-5$; $t = 90-92$°C.

Во время опытов производилось наблюдение за изменением веса пластинок и, кроме того, за выделением водорода.

В результате было установлено, что восстановление никеля протекает на поверхностях железа, никеля и алюминия. На остальных из обследованных металлах никель непосредственно не восстанавливался; за исключением цинка, на них не происходило и выделения водорода.

Однако после приведения меди и латуни в контакт с более электроотрицательными металлами, такими, как алюминий, железо, никель, на них также протекает восстановление никеля. Процесс возникает в результате появления никелевого слоя за счет контактного вытеснения. Казалось бы, что возникающий в процессе контактирования за счет «внутреннего» электролиза слой никеля по законам «рассеивания» должен был бы оставлять глубокие внутренние поверхности непокрытыми. Этого, однако, не происходит, повидимому, вследствие того, что никель в дальнейшем действует как анод гальванического элемента, способствуя продвижению никелевого слоя в самые отдаленные — от места первоначального контакта — зоны, обеспечивая и в этих случаях равномерность покрытия.

Рассмотрение результатов поведения отдельных металлов по отношению к этой реакции приводит к заключению, что в случае железа, алюминия, а вероятно, и некоторых других металлов, химическое восстановление никеля оказывается возможным лишь в результате предварительного появления на их поверхности каталитического слоя никеля, возникающего вследствие электрохимического взаимодействия этих металлов с раствором. С этой точки зрения, отнесение всех металлов, на которых происходит нарастание никелевого покрытия, как это делают Бреннер и Риддел [7], к группе катализирующих эту реакцию, едва ли является правильным.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Восстановление никеля сопровождается окислением гипофосфита, которое может протекать с образованием следующих продуктов окисления:

$$\text{гипофосфит} \rightarrow \text{фосфит} \rightarrow \text{гипофосфат} \rightarrow \text{фосфат}$$
$$NaH_2PO_2 \qquad NaH_2PO_3 \qquad NaHPO_3 \qquad NaH_2PO_4$$

Ввиду того что в литературе, посвященной вопросу восстановления никеля при помощи гипофосфита, отсутствуют данные, устанавливающие химическую природу веществ, возникающих в итоге процесса восстановления, а представления о ходе реакции в изложении отдельных исследователей оказываются противоречивыми, нами была проведена работа по химическому исследованию продуктов реакции и составлению материального баланса расходования гипофосфита.

Метод и результаты анализа растворов

Вопрос об анализе растворов, содержащих одновременно гипофосфористую, фосфористую, гипофосфорную и фосфорную кислоты, был подробно разобран в работе [9]. Этот метод основан на различной окисляемости указанных соединений фосфора соответствующими окислительными реагентами и на способности этих реагентов взаимодействовать только с некоторыми из присутствующих соединений. Исследование раствора, содержащего все четыре соединения, требует проведения четырех анализов с применением соответствующих реактивов. На основе полученных данных составляются уравнения, решение которых приводит к установлению концентрации всех компонентов.

Предполагая, что в связи с отсутствием некоторых из четырех перечисленных соединений выполнение анализа может быть упрощено, нами было проверено наличие в отработанном никелевом растворе фосфорной и гипофосфорной кислот. В результате оказалось, что во всех проверенных растворах ионы PO_4''' отсутствовали или обнаруживались только в следах.

Проверка наличия гипофосфорной кислоты при помощи азотнокислого уранила показала, что гипофосфорная кислота присутствует в растворе в незначительном количестве.

Таким образом было установлено, что при восстановлении никеля гипофосфит окисляется в основном до фосфористой кислоты и анализ раствора может быть сведен к определению совместного присутствия гипофосфита и фосфита. Для определения указанных кислот был использован метод окисления их при помощи перманганата.

В процессе анализа никелевых растворов выяснилось, что перманганат одновременно с гипофосфитом и фосфитом окисляет также буферные добавки; это обстоятельство затрудняет использование этого метода ана

Таблица 3

Раствор	$KMnO_4$* в см³	Содержание гипофосфита г/л	pH	Ni г	Водород см³, приведенный к норм. услов.
Исходный . .	32,65	9,97	5,1		
После работы в течение 1 часа	27,7	6,98	2,2	0,0556	45,3
После работы в течение 2 час.	25,65	5,71	2,1	0,0751	73,4
После работы в течение 3 час.	23,5	4,38	2,1	0,0970	109,9

* Раствор $KMnO_4 = 0,1152\ N$.

лиза применительно к растворам, содержащим буферные соединения. Решая вопрос об изменении состава раствора и расходования гипофосфита в настоящем исследовании, мы упростили задачу, использовав раствор, не содержащий буферной добавки: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 30 г/л; $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 10 г/л. В растворе указанного состава восстановление никеля производилось в течение 1, 2 и 3 час. Объем раствора 125 см³, поверхность пластинки 25 см², $t = 90°C$.

При проведении опытов определялось количество восстановленного никеля и количество выделившегося водорода. Растворы, до и после проведения опытов, подвергались анализу; содержание компонентов устанавливалось в предположении, что весь фосфор остается в растворе; включение фосфора в осадок в расчет не принималось.

В табл. 3 приводятся результаты проведенных анализов.

Баланс расхода гипофосфита

С целью проверки правильности предполагаемого течения реакции нами был составлен баланс расхода гипофосфита с учетом того, что в процессе покрытия гипофосфит расходуется на восстановление никеля и выделение водорода, окисляясь до фосфита.

На основе данных, приведенных в табл. 3, и уравнений реакций (1) и (2) составлен баланс гипофосфита. Количество гипофосфита в растворе пересчитано на объем 125 мл, который применялся в данных опытах.

В табл. 4 приводятся результаты этих расчетов.

Таблица 4

Продолжительность опыта в часах	Содержание гипофосфита до опыта, г	Количество гипофосфита			Количество гипофосфита, израсходованного и оставшегося в растворе, г	Отклонение от начального содержания	
		осталось в растворе, г	израсходовано				
			для восстановления никеля, г	для восстановления водорода, г		в граммах	в %
1	1,2462	0,8725	0,1005	0,2145	1,1875	—0,0587	—4,7
2	1,2462	0,7137	0,1356	0,3470	1,1963	—0,0499	—4,0
3	1,2462	0,5475	0,1762	0,5200	1,2437	—0,0025	—0,2

Расхождение баланса порядка 5% может быть обусловлено тем, что в расчете не учитывалось частичное окисление гипофосфита до гипофосфата, а также тот факт, что возникающие в процессе восстановления никеля покрытия состоят не из чистого никеля, а всегда содержат фосфор.

Данные табл. 4 подтверждают предположение о том, что процесс окисления гипофосфита, связанный с восстановлением как никеля, так и водорода, протекает в основном до образования фосфита.

Анализ никелевых покрытий и осадков, выпадающих из раствора

Определение содержания фосфора в никелевых покрытиях, полученных из растворов различного состава и различного pH, осуществлялось осаждением фосфоромолибдата аммония с дальнейшим использованием алкалиметрического метода.

В табл. 5 приведены результаты анализов.

Из приведенных данных видно, что содержание фосфора в покрытии изменяется в зависимости от состава раствора. Установлено, что с увеличением кислотности содержание фосфора возрастает. Согласно литературным данным [5] фосфор, содержащийся в осадке никеля, полученном

Таблица 5

Состав раствора	pH до опыта	pH после опыта	P%
Хлористый никель . . . . 30 г/л Гипофосфит натрия . . . . 10 г/л Хлористый аммоний . . . . 50 г/л Лимоннокислый натрий . . . . 50 г/л	8	—	5,49
Хлористый никель . . . . 30 г/л Гипофосфит натрия . . . . 10 г/л Гликолевокислый натрий . . . . 10 г/л	5,68 4,25 3,92 2,95	4,6 3,33 — 2,86	9,25 12,2 13,9 15,65
Хлористый никель . . . . 30 г/л Гипофосфит натрия . . . . 10 г/л Муравьинокислый натрий . . . . . . 7,5 г/л	5,25	3,7	9,15
Сернокислый никель . . . . 30 г/л Гипофосфит натрия . . . . 10 г/л Уксуснокислый натрий . . . . 10 г/л	5,4	—	6,87

при восстановлении гипофосфитом, находится в виде соединения «интерметаллического» типа (Ni_xP_y); последнее подтверждается отсутствием выделения PH_3 при растворении осадков в кислотах.

В процессе продолжительного использования раствора, вследствие накапливания в нем продуктов окисления гипофосфита, происходит выпадение рыхлых, зеленого цвета осадков, причем количество их увеличивается с понижением кислотности и повышением температуры раствора. При понижении температуры и соответствующем pH осадки снова могут переходить в растворимое состояние. Для выяснения природы выпадающих из раствора осадков нами был произведен их анализ. Исходный раствор содержал: хлористый никель 30 г/л, гипофосфит натрия 10 г/л и гликолевокислый натрий 10 л/г. Для сопоставления с осадками, выпадающими в процессе работы основного раствора, были подвергнуты анализу осадки, выпадающие при $t = 90°C$ из неиспользованного раствора того же состава после предварительного введения в него при комнатной температуре фосфита натрия в количестве 100 г/л. Просушенные при температуре 110—120°C осадки анализировались на содержание в них никеля, фосфора и фосфита; последний определялся при помощи окисления перманганатом. На основании полученных данных нами было установлено, что высушенные осадки по составу соответствуют формуле $NiHPO_3 \cdot 2H_2O$. В табл. 6 приводятся результаты этих анализов.

Таблица 6

	Содержание компонентов в %		
	рассчитано по формуле	опытные данные: осадок из раствора, содержащ. 100 г/л фосфита	опытные данные: осадок из раствора после его работы
$NiHPO_3 \cdot 2H_2O$	100	100,26	97,4
Ni	33,6	33,57	33,6
P	17,7	16,8	19,4

Данные таблицы также подтверждают предположение, что конечным продуктом окисления гипофосфита является фосфит.

Опыты по разложению гипофосфита водой

Для выяснения механизма процесса восстановления никеля гипофосфитом, рассматриваемого ниже, нами были поставлены некоторые опыты по разложению раствора гипофосфита в отсутствие никелевых солей. Согласно литературным данным реакция разложения гипофосфита водой протекает с заметной скоростью только в присутствии катализаторов, из которых наиболее активным является палладий. Распад гипофосфита в отсутствие катализаторов становится практически заметным только при высоких температурах или в сильно щелочной среде. Опыты по разложению гипофосфита водой производились как в условиях введения в раствор различных металлических поверхностей с целью выявления их каталитического действия (железо «Армко», никелированное электролитически железо, никелированное химически железо), так и без них. Кроме того, проводились наблюдения за разложением гипофосфита при введении в раствор хлористого палладия. О разложении гипофосфита судили по количеству выделившегося водорода.

В результате исследования обнаружилось, что гипофосфит в растворе концентрации 10 г/л в отсутствие металлической поверхности разлагается в незначительной степени, причем разложение происходит только в начальный период времени, далее разложение гипофосфита приостанавливается.

При введении в раствор металлической поверхности разложение гипофосфита незначительно увеличивалось, причем влияние никелированной поверхности мало отличалось от железной.

Изменение кислотности раствора в пределах pH от 6 до 8 тоже заметно не влияет на разложение гипофосфита. Столь же незначительно влияние изменения величины поверхности погружаемых образцов, а также увеличения концентрации гипофосфита (до 30 г/л).

Несколько другая картина обнаруживается при введении в раствор хлористого палладия. Реакция разложения гипофосфита в этом случае протекает значительно более энергично без заметного снижения скорости в течение нескольких часов.

Условия поддержания постоянства скорости восстановления никеля

Как уже указывалось выше, во время процесса покрытия происходят большие изменения в составе раствора, а именно: увеличивается кислотность раствора, происходит значительное уменьшение концентрации гипофосфита, который расходуется на восстановление никеля и на выделение газообразного водорода, происходит понижение концентрации никелевой соли и появляются новые соединения фосфора вследствие окисления гипофосфита.

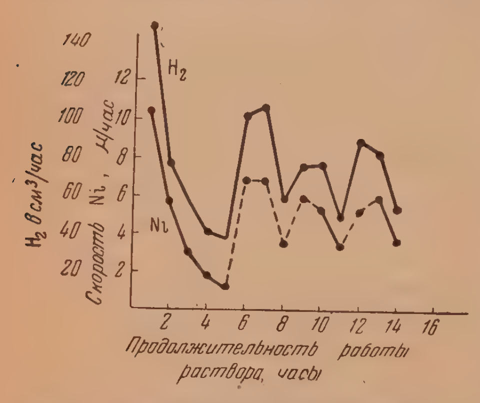


Рис. 7. Влияние корректирования раствора на скорость выделения Ni и H_2

Состав раствора изменяется тем в большей степени, чем больше восстанавливается никеля, количество которого зависит от размера покрываемой поверхности, приходящейся на единицу объема раствора. Следствием этих изменений в составе раствора и является отмечавшееся выше резкое падение скорости покрытия.

Разработка методов поддержания постоянства скорости выделения ни-

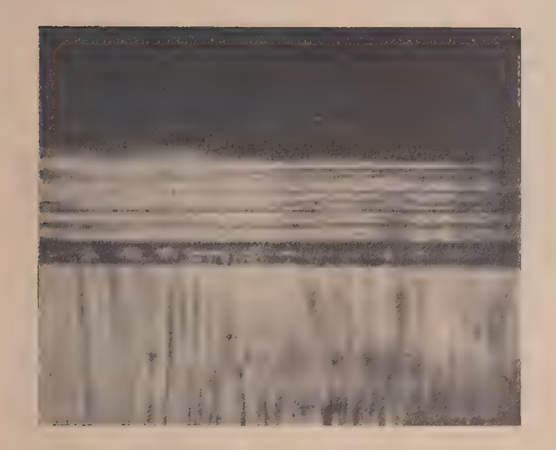


Рис. 8

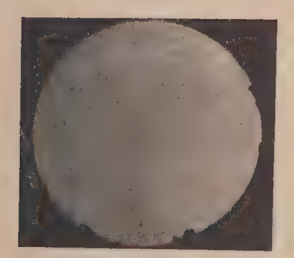


Рис. 9

келя основывалась на результатах опытов по исследованию влияния отдельных факторов на скорость покрытия.

Опыты по поддержанию постоянной скорости выделения никеля производились с раствором следующего состава: хлористый никель 30 г/л; гипофосфит натрия 10 г/л; гликолевокислый натрий 15 г/л, после 5 час. его работы. Во время опытов контролировалось количество восстановленного никеля, количество выделившегося водорода и измерялась кислотность раствора. Расход гипофосфита натрия расчитывался по количеству выделенного никеля и водорода согласно реакциям (1) и (2).

Кислотность раствора поддерживалась введением раствора едкого натрия. После покрытия почти каждой пластинки, длившегося в течение одного часа, производилось введение в раствор израсходованных компонентов. На диаграмме рис. 7 нанесены кривые, выражающие изменение скорости выделения никеля (в μ/час), а также скорости выделения водорода (в $см^3$/час) во время работы раствора в условиях его корректирования. После соответствующих добавлений израсходованных компонентов и увеличения pH раствора наблюдается увеличение скорости восстановления никеля и одновременно увеличение (с очень небольшими отклонениями) выделения водорода. В тех случаях, когда в раствор не вводились расходуемые компоненты* или оставалась повышенная кислотность (pH=3,5)**, происходило дальнейшее понижение скорости выделения никеля и водорода.

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О СТРОЕНИИ И СВОЙСТВАХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Изготовление образцов для всех исследований, описанных в настоящем разделе, производилось в условиях, описанных в разделе, посвященном изучению скорости восстановления никеля.

Строение покрытий

а) Металлографическое исследование шлифов поперечного среза. Исследуемый образец, покрытый слоем никеля толщиной в 30 μ, для изготовления шлифа зажимался в пластинки из плексиглаза. Для выявления структуры никелевого покрытия применялось электрохимическое анодное травление в растворе CrO_3 10% + H_2SO_4 3% при плотности тока 0,7 $А/дм^2$ в течение 35 сек.

На рис. 8 представлена фотография шлифа поперечного среза; увеличение 500 раз. Из фотографии видно, что покрытие имеет слоистую структуру. Такого же типа структура выявлялась при травлении шлифа поперечного среза азотной кислотой.

б) Электрономикроскопическое исследование строения поверхности покрытия. На рис. 9 приведен электрономикроскопический снимок поверхности никелированного образца при увеличении в 4000 раз. На снимке видно, что никель обладает мелкокристаллической структурой, едва различимой даже при этом увеличении.

в) Электронографическое исследование поверхности покрытия. На электронограмме выявляется сложная картина, определяемая двумя разными фазами. Есть основания полагать, что это — фазы соединений никеля с фосфором, установленные химическим анализом [4—6] для порошков, получающихся восстановлением раствора соли никеля гипофосфитом при высоких его концентрациях. Линий, соответствующих чистому никелю или его окислам, на электронограммах не обнаружено.

---

* Отрезки на кривой выделения никеля, проведенные сплошными линиями.

** Точка, соответствующа восьмому часу работы.

г) Рентгенографическое исследование строения покрытий. На рентгенограмме, полученной от образца в виде проволоки, покрытой слоем никеля толщиной в 100 μ, обнаруживается одна размытая линия. Эта линия близка к наиболее интенсивной линии, полученной на электронограмме.

Свойства покрытия

Защитные свойства покрытия

а) Пористость. Испытание пористости производилось наложением на обезжиренную спиртом поверхность никелированного образца фильтровальной бумажки, смоченной в растворе $K_3Fe(CN)_6$ 40 г/л + NaCl 15 г/л. Сопоставление результатов исследования пористости никелевых покрытий, полученных путем химического восстановления (толщиною в 2,5; 8 и 10 μ) и электрохимическим способом (толщиною 4,5; 12 и 24 μ) приводит к заключению о том, что последние являются более пористыми. Снижение пористости до 3—4 точек на 1 см² достигается для гальванических покрытий лишь при толщинах в 24 μ, в то время как для химически восстановленных покрытий та же степень пористости получается уже при толщинах в 8 μ.

б) Коррозионные испытания. Коррозионные испытания никелированных образцов проводились с целью сравнения устойчивости покрытий, полученных способом химического восстановления и электрохимическим. Нами применялся ускоренный метод испытания обрызгиванием образцов 3% раствором хлористого натрия.

Толщина никелевых покрытий, полученных химическим восстановлением, составляла: 6 и 12 μ, электрохимическим: 6, 12 и 24 μ.

Покрытия толщиной 12 μ, полученные химическим восстановлением, вели себя аналогично образцам толщиной в 24 μ, покрытым электрохимическим способом. В течение недельного испытания покрытия, полученные по способу химического восстановления, сохраняли свой первоначальный блеск, позднее на поверхности начали появляться цвета побежалости.

Таким образом результаты проведенных предварительных испытаний на коррозионную устойчивость находятся в соответствии с результатами испытания на пористость.

Механические свойства

а) Твердость покрытий. Согласно литературным данным твердость химически полученного никеля превышает твердость гальванических никелевых покрытий. Сопоставление покрытий в этом отношении, однако, затруднено тем обстоятельством, что, как известно, твердость гальванически получаемых покрытий резко изменяется от условий их получения. Вместе с тем механические свойства, в том числе и твердость химически полученных покрытий, зависят также от условий получения, в частности, от содержания фосфора в покрытиях. Ввиду этого окончательная сравнительная оценка твердости обоих типов покрытий может быть сделана лишь на основе данных обширной серии исследований. Измерение твердости производилось нами при помощи квадратной алмазной пирамиды.

Предварительные исследования показали, что твердость никеля, полученного химическим восстановлением ($H = 580$ кг/мм²), выше, чем твердость никеля, полученного электрохимическим способом ($H = 270$ кг/мм²).

б) Сцепление. Испытание никелевых покрытий на сцепление с основным металлом производилось перегибанием образцов на 180°. Сцепление осадков определялось на образцах с различной толщиной никелевого слоя, полученных в растворах разного состава. При перегибе образцов, покрытых слоями толщиной 10—12 μ, оказалось, что никеле-

вые осадки прочно сцеплены с основным металлом: при полном изломе основного материала отслаивания покрытия не происходило.

При изгибе образцов с большей толщиной никелевого слоя 20—30 μ в местах изгиба наблюдалось образование трещин и частичное выкрашивание никеля.

в) Магнитные свойства покрытий. Учитывая, что применение никелевых покрытий в ряде случаев определяется их магнитными свойствами, были проведены предварительные опыты по сопоставлению в этом отношении химически полученных покрытий с гальваническими.

Измерения магнитной восприимчивости соответствующих образцов были осуществлены В. Б. Евдокимовым в лаборатории МГУ*. Восприимчивость «насыщения» (σ), рассчитанная на 1 г электролитически полученного покрытия при 60 μ толщины, составляет $14{,}9 \cdot 10^{-3}$, для химически полученного покрытия, отличающегося по толщине всего в 1,5 раза (42 μ), она составляет всего лишь $1{,}6 \cdot 10^{-3}$.

Отнесенная к литому никелю, как к эталону, относительная магнитная восприимчивость никеля электролитического происхождения (σ/σ_{Ni}) составляет 37,3%, в то время как для никеля химического происхождения та же величина равна 4,0%.

ВЫВОДЫ

1. В настоящем исследовании подвергнут всестороннему изучению процесс химического восстановления никеля из растворов, содержащих гипофосфит, приводящий к образованию плотных, блестящих покрытий любой толщины на поверхностях, «катализирующих» эту реакцию.

2. Исследованы условия протекания реакции на металлических поверхностях различной природы. Самопроизвольное возникновение процесса происходит на никеле, железе и алюминии. Для покрытия меди и латуни требуется предварительное нанесение на их поверхность никелевого слоя путем контактирования в растворе с более электроотрицательными металлами (Ni, Fe, Al).

В работе высказано предположение, что собственно «катализирующим» процесс из всех обследованных металлов является никель (и палладий); осаждение же на железе и алюминии происходит в результате предварительного образования на них никелевого слоя за счет электрохимического вытеснения его из раствора.

3. Изучено влияние природы и концентрации составных частей раствора (солей никеля, гипофосфита, буферных соединений и pH), а также температуры на скорость процесса; последняя резко возрастает с повышением температуры, достигая практически заметных величин выше $t = 90°C$.

Из обследованных растворов наиболее благоприятным в отношении скорости и качества покрытия оказался раствор, содержащий: хлористый никель 30 г/л, гипофосфит натрия 10 г/л, гликолевокислый натрий [illegible] г/л при pH = 4,5—5 и $t = 90—95°C$. В этих условиях скорость покрытия достигает значений порядка 10 μ/час, что соответствует скорости покрытия, используемой в технике гальваностегии. Осуществленный в работе анализ растворов и осадков и составленный на его основе баланс приводят к заключению о том, что основным продуктом окисления гипофосфита является фосфит, выпадающий в условиях длительной работы ванны в осадок в виде фосфита никеля.

4. Проведено исследование, устанавливающее взаимную связь между количеством восстановленного никеля и водорода. Вследствие выделения

* Пользуемся случаем выразить благодарность руководителю лаборатории [illegible] И. Кобозеву и В. Б. Евдокимову за помощь, оказанную в исследовании.

в данном процессе водорода, коэффициент использования гипофосфита по данным наших опытов не превышает 38%; расход гипофосфита составляет приблизительно 5 г на 1 г никеля.

5. Возникающие покрытия являются не чистым никелем, а всегда содержат фосфор, количество которого изменяется в зависимости от кислотности раствора; при pH = 4—5 содержание фосфора 9—10% и в покрытиях, полученных при pH = 3, достигает значений 16%.

6. Проведены исследования строения покрытий методами металло- и электрономикроскопии, а также рентгено- и электронографического анализа. Рассмотрение шлифа поперечного среза обнаружило слоистое строение осадка. Электрономикроскопическое обследование выявило высокодисперсное строение поверхности покрытия, едва различимое даже при увеличении × 4000.

7. Покрытия, полученные химическим восстановлением из обследованных растворов, обнаружили хорошее сцепление с основным металлом. По сравнению с осадками, полученными гальваническим путем, покрытия, полученные способом химического восстановления, обладают пониженной эластичностью, вместе с тем проявляют повышенную износостойкость и более высокие защитные свойства в соответствии с их меньшей пористостью.

Проведены предварительные исследования твердости и магнитных свойств покрытия.

8. Результаты настоящего исследования подтвердили возможность использования в специальных случаях процесса химического восстановления никеля для нанесения равномерных покрытий на изделия сложного рельефа.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
30.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Wurts, Ann. chim. phys., 3, 11, 250, 1844.
2. A. Sieverts, Zs. anorg. Chem., 64, 29, 1909.
3. P. Breteau, Bull soc. chim., 9, 515, 1911.
4. G. Paal u. L. Friederici, Berichte Deutsch. chem. Ges., 64, 1766, 1931.
5. R. Scholder u. H. Heckel, Zs. anorg. allgem. Chem., 198, 329, 1931.
6. R. Scholder u. H. Haken, Berichte deutsch chem Ges., 64, 2870, 1931
7. A. Brenner a. G. Riddell, Res. Nat. U. S. Bur. Stand., 37, 31, 1946; 39, 385 1947.
8. П. П. Беляев, М. И. Зильберфарб и М. П. Гаретовская Ниихиммаш. Металл. покрытия в хим. машиностроении, 11, 144, 1951.
9. J. Pinsker, Zur Kenntnis der Unterphosphorsaure, Berlin, 1909.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИКЕЛЯ ГИПОФОСФИТОМ

II. ВОПРОСЫ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ

К. М. Горбунова и А. А. Никифорова

При изучении процесса химического восстановления никелевых солей гипофосфитом [1] нами были выяснены некоторые особенности этого процесса, которые указывают, что течение реакций оказывается более сложным, чем это представлено имеющимися в литературе уравнениями [2—4].

Отсутствие влияния на скорость покрытия в широких пределах изменений концентрации никелевой соли, а в кислых растворах также и концентрации гипофосфита, указывает, что скорость процесса восстановления никеля определяется промежуточными стадиями реакций.

В проведенных исследованиях этого процесса установлено, что скорость восстановления никеля зависит от pH раствора, а также от природы буферной добавки. Особенно значительное влияние на скорость восстановления никеля оказывает температура раствора.

Характерной особенностью процесса является его протекание только на некоторых металлических поверхностях, обладающих каталитическими свойствами.

Заслуживающим внимания является тот факт, что процесс восстановления никеля всегда сопровождается выделением водорода, причем между количеством водорода и никеля, как показали наши исследования [1], существует взаимная связь, проявляющаяся в самых разнообразных условиях проведения этой реакции. На рис. 1 представлены данные, характеризующие сопряженное изменение во времени скорости выделения как никеля, так и водорода в различных по составу растворах.

Существование такой сопряженности процессов выделения никеля и водорода подтверждается также данными, приведенными на рис. 7 вышеупомянутого исследования [1].

Продукт, возникающий в процессе воздействия гипофосфита на никелевую соль, представляет собой не чистый никель, а соединение никеля с фосфором интерметаллического типа.

Шолдер с сотрудниками [2, 5], анализируя порошкообразный продукт восстановления никелевой соли гипофосфитом, установили наличие в нем нескольких соединений состава: Ni_2P_3, Ni_2P_4, Ni_2P_5. Нами установлено, что количество фосфора в осадке зависит от кислотности раствора, причем с возрастанием кислотности содержание фосфора в осадке увеличивается. Фосфор в покрытии появляется в результате протекания побочных реакций, ведущих к восстановлению гипофосфита до элементарного фосфора.

Все перечисленные особенности процесса позволяют предположить, что реакция восстановления никеля имеет ступенчатый характер.

В работе Бреннера и Риддела [3] авторы предлагают два варианта для объяснения механизма процесса химического восстановления металлов гипофосфитом; в одном из них действующим агентом восстановления является атомарный водород, в другом — гальванический элемент, включающий водородный электрод.

В последующей работе Бреннера [6] развивается более детализированная схема представлений об этой реакции, как многоступенчатой реакции со специфическими особенностями ее протекания в щелочной и кислой средах, включающей в качестве промежуточных активных частиц радикалы OH и H_2PO_2.

В предполагаемых схемах механизма процесса восстановления никелевых солей гипофосфитом авторами не учитывалось существование установленной нами количественной связи между выделяющимся никелем и водородом, меняющейся в зависимости от условий проведения реакции.

Кроме того, упомянутыми авторами не учитывалась реакция, приводящая к образованию фосфора, включающегося в осадок, повидимому, влияющая на ход течения реакции.

В нашем представлении первой стадией процесса является каталитическое разложение гипофосфита водой с образованием водорода по уравнению:

$$NaH_2PO_2 + H_2O \rightarrow NaH_2PO_3 + 2H, \tag{1}$$

не исключена, повидимому, и возможность окисления гипофосфита до гипофосфата и фосфата.

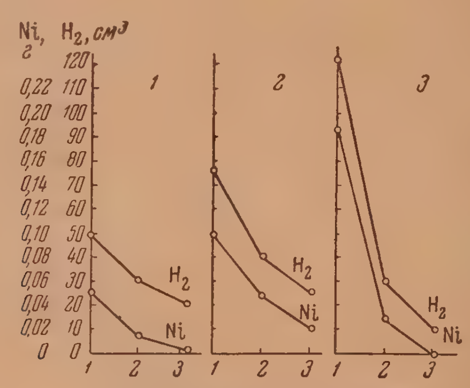


Рис. 1. Падение скорости выделения Ni и H_2 в процессе работы ванн. Состав растворов: *1*—30 г/л $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ + 10 г/л $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$; *2* — 30 г/л $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ + 10 г/л $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ + 50 г/л лимоннокислого натрия; *3* — 30 г/л $NiCl_2 6H_2O$ + + 10 г/л $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ + 10 г/л гликолевокислого натрия

Согласно литературным данным и результатам наших опытов реакция разложения гипофосфита с заметной скоростью протекает только в присутствии катализаторов, из которых наиболее активным является палладий.

В отсутствие катализаторов этот распад становится практически заметным только при высоких температурах или в сильно щелочной среде.

Второй стадией процесса является действие водорода, находящегося в активном состоянии, на ион никеля, в результате которого возникает металлический никель:

$$Ni^{++} + 2H \rightarrow Ni + 2H^+. \tag{2}$$

Наряду с этим возникает побочная реакция, обусловленная действием водорода в момент выделения на гипофосфит, приводящая к восстановлению в нем фосфора до атомарного состояния. Реакцию восстановления гипофосфористой кислоты водородом можно представить следующим уравнением:

$$H_3PO_2 + H \rightarrow 2H_2O + P. \tag{3}$$

Часть водорода, возникающего в процессе разложения гипофосфита, выделяется в молекулярном состоянии. Процесс восстановления никеля гипофосфитом можно схематически изобразить в следующем виде:

Разложение гипофосфита на катализирующей поверхности → Атомарный водород { → молекулярный водород; + ион никеля → никель мет. ↘ осадок; + гипофосфит → фосфор элементарн. ↗ осадок }

Такое представление о механизме процесса объясняет необходимость применения повышенной температуры и присутствия катализирующей поверхности как условий, обеспечивающих протекание основной первой стадии процесса разложения гипофосфита водой; с этим согласуется также влияние кислотности на скорость процесса.

Нашими опытами было установлено, что в наиболее благоприятных для выделения никеля условиях лишь 38,6% расходуется на реакцию восстановления никеля. После работы этого раствора в течение 5 час. на выделение никеля расходуется уже лишь 21,2% гипофосфита; снижение коэффициента использования связано с изменениями в составе раствора. Столь же резкое падение коэффициента использования гипофосфита наблюдалось и в опытах с растворами, не содержащими буферных добавок: через 5 час. коэффициент использования гипофосфита падает с первоначального значения в 28,6% до 16%.

В таблице представлены соответствующие данные.

Таблица

Состав раствора	Продолжительность работы раствора в часах	Количество восстановленного		Количество израсходованного гипофосфита			% использования гипофосфита на выделение Ni
		Ni, г	H_2, см³	для восстановления		общее количество	
				Ni	H_2		
Хлористый никель 30 г/л	1	0,2233	149	0,403	0,704	1,107	36,3
Гипофосфит натрия 10 г/л	2	0,1268	77	0,229	0,364	0,593	38,6
Гликолевокислый натрий 15 г/л	3	0,0682	57,5	0,123	0,272	0,395	31,1
	4	0,0402	41	0,073	0,193	0,266	27,4
	5	0,0262	37	0,047	0,175	0,222	21,2
Тот же, но без добавки гликолевокислого натрия	1	0,0433	41	0,078	0,194	0,272	28,6
	2	0,0302	38	0,055	0,180	0,235	23,4
	3	0,0212	—	0,038	—	—	—
	4	0,0192	37	0,034	0,175	0,209	16,5
	5	0,0177	35,5	0,032	0,168	0,200	16,0

Коэффициент использования гипофосфита подсчитывался по реакциям:

$$NiCl_2 + NaH_2PO_2 + H_2O \rightarrow Ni + NaH_2PO_3 + 2HCl, \quad (4)$$

$$NaH_2PO_2 + H_2O \rightarrow NaH_2PO_3 + H_2, \quad (5)$$

возможность применения которых была подтверждена результатами баланса расхода гипофосфита, проведенного [1] на основе данных химического анализа в растворах, не содержащих буферных добавок.

Рассмотрение значений коэффициентов использования гипофосфита, с точки зрения вышеизложенного механизма, приводит к заключению, что происходящие в составе раствора изменения влияют на соотношение

скоростей параллельно протекающих реакций, потребляющих атомарный водород.

На основе этого механизма независимость скорости процесса восстановления никеля от изменений в широком интервале концентрации никелевой соли может быть понята в предположении, что именно реакция разложения гипофосфита является наиболее медленной стадией всего процесса. Предлагаемый механизм предусматривает также протекание реакций, приводящих к образованию включающегося в осадок фосфора, количество которого меняется в зависимости от условий проведения процесса.

В проведенном нами исследовании электродных потенциалов никеля, железа и платины в растворах, использованных для химического осаждения никеля, так же как и в чистых растворах гипофосфита и в растворах, содержащих наряду с гипофосфитом добавки буферных соединений, не удалось установить явной зависимости между скоростью протекания процесса восстановления и потенциалом электрода. Так, значительные изменения в составе раствора для химического никелирования (а следовательно, и скорости осаждения) почти не отражались на потенциале электрода; значения потенциала никелевых электродов в этих условиях соответствовали — 0,35—0,34 V.

Основное отличие процесса восстановления кобальтовых и никелевых солей состоит в том, что кобальт осаждается только из щелочных растворов, в то время как никель осаждается как из кислых, так и из щелочных растворов. Вместе с тем устанавливаемая в опыте невозможность осаждения кобальта из кислых растворов на основе данных о потенциалах соответствующих электрохимических реакций может быть связана с преимущественным протеканием в этих растворах «побочных» реакций. Согласно литературным данным потенциалы этих реакций в кислой среде близки между собой:

$$H_3PO_2 + H = 2H_2O + P, \qquad E = -0{,}29\ V,$$

$$Co^{++} + 2e = Co, \qquad E = -0{,}27\ V.$$

Потенциал восстановления никеля тоже мало отличается от потенциала указанной реакции, но все же он более положителен, чем у кобальта

$$Ni^{++} + 2e \rightarrow Ni, \qquad E = -0{,}23\ V.$$

Потенциал разложения гипофосфита в кислой среде по тем же данным:

$$H_3PO_2 + H_2O = H_3PO_3 + 2H^+ + 2e, \qquad E = -0{,}59\ V.$$

В соответствии с составом исследуемых растворов потенциалы, определяемые этими реакциями, оказываются смещенными.

Из рассмотренного здесь механизма протекания процесса следует, что увеличение скорости разложения гипофосфита так же, как уменьшение скорости протекания побочных реакций, должно приводить к увеличению скорости восстановления никеля. Снижение скорости «побочных» реакций, к которым в основном относится рекомбинация водорода, должно соответственно повысить коэффициент использования гипофосфита. Повышение использования гипофосфита за счет снижения скорости реакции рекомбинации водорода служило бы также доказательством предполагаемого механизма восстановления никелевых солей гипофосфитом.

ВЫВОДЫ

Накопленный к настоящему времени материал, характеризующий условия протекания этой сложной каталитической реакции, может быть рассмотрен на основе представления о том, что первичной стадией процесса является разложение гипофосфита с образованием атомарного во-

дорода, восстанавливающего никель. Параллельно протекают реакции молизации водорода, приводящей к выделению его в газообразном виде, и воздействие атомарного водорода на гипофосфит с образованием элементарного фосфора, взаимодействующего с никелем в процессе его образования.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
30.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Горбунова и А. А. Никифорова, Журн. физ. химии, 28, 883, 1954.
2. R. Scholder u. H. Heckel, Zs. anorg. allgem. Chem. 198, 329, 1931.
3. A. Brenner a. G. Riddel, Res. U. S. Nat. Bur. Stand., 37, 31, 1946; 39, 385, 1947.
4. П. П. Беляев, М. И. Зильберфарб и М. П. Гаретовская, Ниихиммаш, Металл. покрытия в хим. машиностроении, 11, 144, 1951.
5. R. Scholder u. H. Haken., Ber. 64, 2870, 1931.
6. J. Bremner, Nature, 162, 183, 1948.

ЗАВИСИМОСТЬ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ СИСТЕМЫ ТОЛУОЛ — 2,2,4-ТРИМЕТИЛПЕНТАН ОТ СОСТАВА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 40° С

С. В. Горбачев и И. В. Кудряшов

Система толуол — 2,2,4-триметилпентан была изучена по методике, которую мы предложили [1] для определения парциальных давлений компонентов двойной смеси. Метод, который в дальнейшем мы будем называть методом принудительного сравнения, заключается в следующем: струя инертного газа, проходя через слой одного из компонентов K_1, находящегося в чистом виде при заданной температуре T_b, насыщается парами компонента K_1 при T_b. Насыщенный паром при температуре T_b инертный газ пропускается через изучаемую двойную систему, состоящую из компонентов K_1 и K_2, находящуюся при температуре T_a. При этом в двойной системе происходит либо конденсация компонента K_1, либо испарение его до тех пор, пока изучаемая система не придет в равновесие со струей пара. Постоянство состава жидкой смеси при данном процессе указывает на наступление равновесия, т. е. на равенство парциального давления компонента в смеси при данной температуре T_a и давления этого компонента в чистом виде при заданной температуре T_b.

Таким образом данная методика для определения парциального давления компонента требует анализа жидкой фазы системы. При проведении вышеописанного процесса должно быть соблюдено следующее условие:

$$T_a > T_b.$$

Этот метод предполагает знание давления пара чистых веществ, которые составляют исследуемую смесь.

Практические измерения парциальных давлений компонентов смеси при помощи указанной методики производились следующим образом (схема установки приведена на стр. 903): в сосуд A, емкостью около 100 см³, со стеклянным фильтром, наливалась исследуемая двойная жидкая смесь, объемом 30—40 мл. В смеси поддерживалась та температура, при которой необходимо определить парциальное давление компонентов смеси.

В целях термостатирования сосуд A вместе с трубкой, подводящей струю пара с индиферентным газом, заключался в рубашку, в которую поступала вода из ультратермостата. Температура воды в термостате поддерживалась с точностью $\pm$ 0,01° С. В сосуд B, емкостью около 100 см³, со стеклянным фильтром, наливался один из компонентов в чистом виде, т. е. то вещество, парциальное давление которого в смеси требовалось определить. Сосуд B вместе с подводящей воздушной трубкой так же, как и сосуд A, находился в рубашке. В рубашку из другого ультратермостата подавалась вода, температура которой и здесь поддерживалась с точностью $\pm$ 0,01° С. Причем измерение температуры как в первом, так и во втором случае производилось посредством термометров с ценою деления 0,1° С, установленных на пути движения воды из рубашки в ультратермостат. Сосуды A и B соединялись друг с другом посредством шлифа (расстояние между сосудами A и B должно быть по возможности минимальным).

Во избежание конденсации пара в месте соединения, эта часть установки обертывалась ватой. В качестве индиферентного газа использовался воздух, который предварительно очищался от влаги и загрязнений.

Вделанные в сосуды стеклянные фильтры служили для диспергирования воздуха. Воздух нагнетался воздуходувкой *1*. На пути движения воздуха находился реометр *2*, измеряющий скорость движения воздуха. Для наших измерений необхо-

димо было установить оптимальную скорость пропускания воздуха, которая устанавливалась опытным путем и составляла 75 мл/мин. Это необходимо для того, чтобы не было уноса брызг жидкости воздухом. Воздух проходил последовательно через систему, состоящую из склянки *3* с концентрированной серной кислотой, склянки *4* с 40% NaOH, колонки *5* с углем и силикагелем, затем проходил через слой стеклянной ваты, после чего входил в сосуд *B*. В сосуде *B* воздух насыщался парами чистого вещества при строго определенной температуре T_b, более низкой, чем температура T_a в сосуде *A*. Поступая затем в сосуд *A*, воздух отдавал или поглощал то вещество, которым он был насыщен, в зависимости от соотношения давлений пара компонента в двойной жидкой смеси при T_a и пара чистого веще-

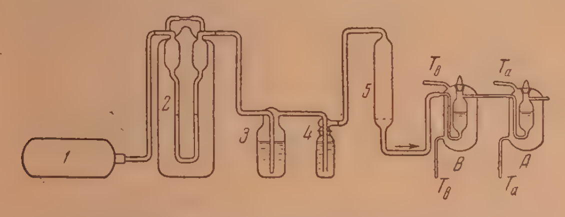


Схема установки для определения парциального давления компонентов жидкой смеси

ства при T_b. Температура двойной жидкой смеси должна поддерживаться строго постоянной на протяжении всего опыта, а температура компонента, находящегося в чистом виде, должна меняться от самой низкой, которую можно получить, до температуры, близкой к температуре смеси.

В сосуд *A* заливалась смесь, компоненты которой имели парциальные давления пара, равные π_1 и π_2. P_1 и π_1 — давление пара данного вещества в чистом состоянии и давление пара того же вещества в смеси. Если $\pi_1 < P_1$, то во время контакта этих двух систем посредством воздуха последний, насыщенный парами чистого вещества в сосуде *B*, будет отдавать часть вещества смеси, находящейся в сосуде *A* до установления равновесия, т. е. когда станет $\pi_1 = P_1$. Но если $\pi_1 > P_1$, то во время контакта воздух в сосуде *A* будет дополнительно насыщаться этим веществом и уносить его из смеси до наступления равновесия, т. е. когда станет $\pi_1 = P_1$.

Изменяя температуру в сосуде *B*, а следовательно, давление пара чистой жидкости, можно снять всю изотерму парциального давления пара одного из компонентов смеси. Затем, залив в сосуд вторую чистую жидкость и проводя те же операции, можно снять изотерму парциального давления второго компонента смеси. Для того чтобы процесс снятия изотермы парциального давления компонентов был более или менее кратковременным, необходимо заливать в сосуд *A* смесь, по составу близкую к равновесной.

Можно выбрать близкую смесь следующим образом: вычертить изотермы парциального давления компонентов пара в зависимости от состава, представив их как идеальные; по вычерченной изотерме взять точку, соответствующую давлению пара, исходного чистого вещества при заданной температуре, и определить состав, близкий к равновесному. Смесь такого состава необходимо залить в сосуд *A* и поддерживать при температуре T_a, а в сосуд *B* необходимо залить чистую жидкость при температуре T_b, после чего необходимо продуть воздух. Спустя 50 мин. продувания, смесь необходимо анализировать. Затем воздух необходимо продувать еще 10 мин. и взять повторную пробу. Если состав смеси остается неизменным, то данный состав смеси можно считать рановесным. Если же состав смеси изменился, то продувание и анализ необходимо продолжать до установления постоянного состава. Постоянство смеси в данном процессе означает равенство парциального давления компонента в смеси и давления чистой жидкости при заданной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вещества, использованные в работе, подвергались предварительной очистке. Толуол (химически чистый) обрабатывался серной кислотой, промывался, сушился и перегонялся. 2,2,4-Триметилпентан (эталонный) подвергался лишь перегонке. Перегонка осуществлялась на лабораторной ректификационной колонке с головкой полной конденсации и регу-

лируемым отбором. Насадка колонки елочная, число теоретических тарелок 15—17 для стандартной смеси. При перегонке для работы отбиралась основная фракция, отгонявшаяся в пределах 0,2° С. Измерение парциальных давлений компонентов смесей производилось по описанной выше методике. Состав равновесной смеси определялся по показателю преломления смеси.

Измерения показателя преломления производились на рефрактометре отечественного производства ИРФ-20 типа Пульфриха. Прибор предназначен для измерения показателя преломления жидких и твердых веществ в интервале 1,3—1,9 с точностью $5 \cdot 10^{-5}$ и дисперсии последних с точностью $1 \cdot 10^{-5}$. Такая точность определения коэффициента преломления соответствовала точности определения концентрации $\pm 0,1\%$.

Значения давления пара чистых веществ, составляющих выбранную систему при различных температурах, заимствованы из литературы [2].

Константы всех очищенных таким образом препаратов сопоставлены с литературными данными в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	t кип. °С (760 мм)		n_D^{20}		d_4^{20}	
	опытн.	литерат. [3]	опытн.	литерат. [3]	опытн.	литерат. [3]
Толуол	110,6	110,8	1,49595	1,49617	0,8656	0,8660
2,2,4-триметилпентан	99,3	99,3	1,39134	1,39145	0,6935	0,6920

В табл. 2 приведены полученные экспериментальные значения парциальных давлений системы толуол — 2,2,4-триметилпентан при температуре 40° С, а также данные, пересчитанные по уравнению Дюгема — Маргулеса.

Таблица 2

$t=40°C$, $\alpha_2=0,4512$, $\alpha_3=1,1423$

t°С, толуола	Опытные			t°С, 2,2,4-триметилпентан	Опытные			Расчетные				
	n_{20}^{D} жидк. равнов. смеси	x в мол. долях	парц. давл. толуола π_1 мм рт. ст.		n_{20}^{D} жидк. равнов. смеси	x в мол. долях	парц. давл. 2,2,4-триметилпентан π_1 мм рт. ст.	x_1 в мол. долях толуола	парц. давл. толуола π_1 мм рт. ст.	парц. давл. 2,2,4-триметилпентан π, мм рт. ст.	P мм рт. ст. общее давление	состав пара. в мол. долях
								0	0	97,2	97,2	
8,0	1,4085	0,245	11,40	10,0	1,4535	0,720	22,93	0,100	3,34	87,16	90,5	0,037
10,0	1,4110	0,278	12,43	12,5	1,4475	0,674	26,0	0,200	8,86	76,6	85.46	0,104
12,5	1,4147	0,327	15,0	15,0	1,4436	0,632	29,8	0,300	13,41	65,5	78,91	0,170
15,0	1,4171	0,354	17,20	20,0	1,4350	0,550	38,63	0,400	19,90	54,64	74,54	0,267
20,0	1,4240	0,432	21,83	25,0	1,4252	0,446	49,8	0,500	25,8	43,75	69,55	0,372
25,0	1,4339	0,545	28,2	30,0	1,4140	0,318	62,41	0,600	32,7	33,23	65,97	0,497
30,0	1,4475	0,668	36.67	35,0	1,4035	0,175	78,80	0,700	39,5	23,4	62,90	0,628
35,0	1,4660	0,820	47,3	38,0	1,3962	0,070	89,80	0,800	46,32	14,42	60,74	0,764
38,0	1,4800	0,925	54,5	40,0	—	0,00	97,2	0,900	52,93	6,52	59.45	0,892
40,0	—	1,0	59,16	—	—	—	—	1	59,16	0	59,16	1,00

Согласно нашим экспериментальным данным, зависимость парциальных давлений пара от состава системы толуол — 2,2,4-триметилпентан имеет

отрицательное отклонение от идеальности. Это отклонение от идеальности можно, как нам кажется, объяснить взаимодействием за счет ван-дер-ваальсовых сил между различными сортами молекул.

ВЫВОДЫ

1. Предложен новый метод измерений парциальных давлений компонентов двойных жидких систем. Этим методом исследована система толуол — 2,2,4-триметилпентан при температуре 40° С.

2. Согласно полученным нами экспериментальным данным зависимость парциального давления от состава системы толуол — 2,2,4-триметилпентан имеет отрицательное отклонение от идеальности.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
1.X.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Кудряшов, Диссертация, МХТИ, им. Д. И. Менделеева, Москва, 1953.
2. М. Д. Тиличеев, Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, вып. IV, Гостехиздат, 1951.
3. Справочник химика, т. II, Госхимиздат, 1951.

ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ЗВУКА В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ $CH_3OH - C_6H_{14}$, ИМЕЮЩЕЙ КРИТИЧЕСКУЮ ТЕМПЕРАТУРУ РАСТВОРЕНИЯ

Б. А. Смирнов и А. А. Предводителев

Работа посвящена изучению бинарных растворов, имеющих критическую температуру растворения. Свойства подобных систем вблизи этой температуры во многом аналогичны свойствам, наблюдаемым в критической области у однокомпонентных систем, образующих две фазы: жидкость — пар. В тех и других системах наблюдается выравнивание плотностей обеих фаз, обращение в нуль межфазного поверхностного натяжения, опалесценция и т. д. На основании этих фактов установилось представление о тождественности поведения системы жидкость — пар в критической области и бинарной смеси в районе критической температуры растворения (верхней или нижней), которое в дальнейшем укрепилось настолько, что все теоретические исследования по критическому состоянию проводились сразу для обеих систем [1].

Пожалуй, единственными в этом отношении работами, не согласными с подобной точкой зрения, были работы И. Р. Кричевского с сотрудниками [2].

Однако, как видно из цитируемых работ [1], эта теория опирается в основном на внешнюю аналогию вышеописанных явлений и не обосновывается опытными данными, которые доказывали бы аналогичность хода изменения какого-либо параметра в обеих системах в их критических областях. В связи с этим представляет определенный интерес более детальное исследование вопроса и постановка соответствующих измерений.

В настоящее время имеются достаточно обширные опытные данные о скоростях звука в системе жидкость — пар [3—5], включая критическую область. Выводы соответствующих исследований в основном сводятся к следующему:

1. Скорость звука в жидкой фазе больше скорости звука в парообразной фазе.

2. Скорость звука в насыщенных парах и в жидкой фазе падает с ростом температуры вплоть до $T_{кр}$. При температурах, выше $T_{кр}$, в перегретом паре, скорость звука растет с температурой.

3. Скорость звука в жидкости обнаруживает более сильное спадание с температурой, чем в парообразной фазе. В обеих фазах спадание скорости звука резко возрастает при приближении к $T_{кр}$. Недостаточная точность измерений температуры $\Delta T \sim 1,5$ С° не позволяет выяснить, имеет ли место излом какой-либо кривой в точке слияния кривых скоростей звука в жидкой фазе, насыщенном и перегретом паре при переходе с какой-либо из этих кривых на любую другую, или этот переход происходит плавно при непрерывном изменении $\partial v / \partial T$ (v — скорость звука).

4. Кривизна обеих кривых отрицательна. В случае пропилацетата а также этилового спирта кривая скорости звука в жидкой фазе имеет область заметной положительной кривизны непосредственно перед областью резкого спадания в районе $T_{кр}$.

5. Дисперсия звука в жидкой и парообразной фазе отсутствует в интервале часто $1 \div 25$ мгц, но существует в перегретом паре.

В свете вышеизложенного представляет определенный интерес произвести измерения скорости звука в бинарной системе и на основании сравнения их с измерениями скорости в системе жидкость — пар попытаться выяснить, является ли данная аналогия чисто внешней или имеется более глубокое сходство обеих критических областей. С этой точки зрения, изучение критической области бинарных систем может дать ря

ценных указаний относительно закономерностей в критической области системы жидкость — пар и позволит вывести определенное заключение о структуре жидкости и о гипотезах, могущих быть положенными в основу построения единой теории жидкого состояния.

Измерения проводились известным оптическим диффракционным методом на уста-ювке, принципиальная схема которой повторяет в основных чертах ранее применяв-шиеся другими авторами. Наиболее существенное отличие заключалось в конструкции і расположении кварцевого держателя и связанной с этим конструкции кюветы.

Нашими предварительными опытами было установлено, что в критической области смешения диффракционная картина от горизонтально расположенного кварца (обычное расположение) сильно размывается, повидимому, ввиду того, что направление диффу-

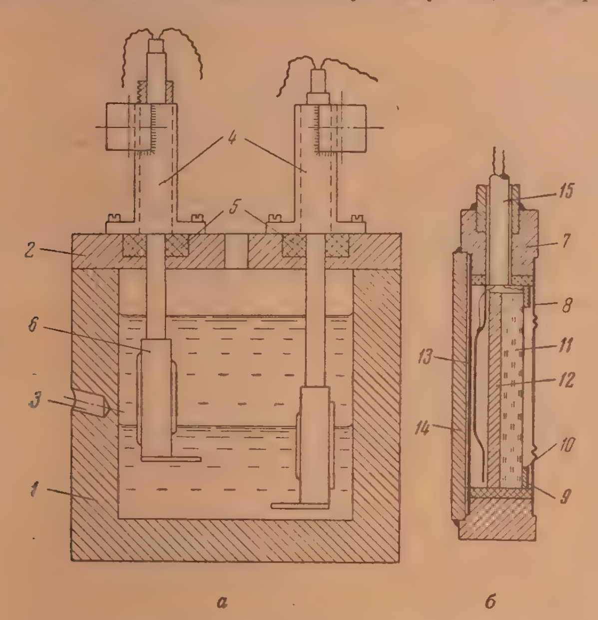


Рис. 1. *а* — схема кюветы и *б* — кварцевого держателя. *1* — корпус кюветы, *2* — крышка кюветы, *3* — гнездо для термопары, *4* — механизмы для перемещения кварцевых держателей, *5* — уплотнители, *6* — кварцевые держатели с мешалками, *7* — корпус кварцевого излучателя, *8* — гофрированная мембрана, *9* — слюдяное кольцо, *10* — металлическое кольцо — контакт, *11* — кварцевая пластинка, *12* — металлическая пластина — контакт с прижимной звездочкой, *13* — слюдяная пластина, *14* — крышка кварцевого держателя, *15* — фарфоровая соломка с подводящими проводами

ии молекул компонентов, флуктуационные потоки и градиенты концентраций, осо-енно увеличивающиеся при подходе к критической области, нормальны к плоскости аспространения звуковой волны и, следовательно, должны сильнее искажать ее. оэтому кварцы были помещены в вертикальной плоскости. Такое расположение озволило сравнительно просто обеспечить их перемещение по вертикали, что давало озможность производить измерения в обеих фазах на одинаковом расстоянии от квар-а. Ведя измерения на наименьших допустимых расстояниях, можно было пользо-аться малыми мощностями, что значительно уменьшало разогрев жидкости. Вместе тем это позволяло использовать кварцедержатели в качестве мешалок.

Схема прибора с указанием основных деталей представлена на рис. 1. Вертикаль-ые кварцевые держатели применялись двух типов — с запаянным и с открытым квар-ем. Несмотря на значительную потерю мощности у запаянного кварца, применение о было необходимо при измерении в проводящих жидкостях. Конструкция запаянного ержателя приведена на рис. 1. Для лучшей излучательной способности была приме-ена гофрированная мембрана. Держатель проверялся на герметичность и для улуч-ения акустического контакта кварца и мембраны заполнялся трансформаторным аслом. Подводящие проводники изолированы от корпуса. Совершенно аналогична

конструкция открытого держателя с той лишь разницей, что здесь корпус являлся вторым контактом. К низу держателей прикреплены медные пластинки — мешалки. В прибор помещены два кварцевых излучателя, что позволяло работать сразу на нескольких частотах. Прибор помещался в воздушный термостат объемом 75 л. Температура измерялась медь-константановой термопарой, горячий спай которой помещался в гнездо, высверленное в теле прибора и расположенное примерно на середине его высоты, глубиной на 1 ÷ 2 мм меньшей толщины стенки в этом месте. Предварительные измерения температурных градиентов по телу кюветы с точностью ±0,005° С, произведенные при комнатной температуре, показали полное отсутствие разницы в измеряемой температуре в рабочем пространстве и в гнезде термопары.

Для возбуждения кварцев применялся генератор, собранный по двухкаскадной схеме с посторонним возбуждением, схема которого приведена на рис. 2.

Первый каскад представлял задающий генератор, собранный на лампе 6-Ф-6 по схеме Доу с параллельным питанием, работающий в облегченном режиме при анодном напряжении 200 V. Колебания с задающего генератора через емкостную связь подавались на сетку лампы *RL*-12-*P*-*35* мощного каскада, собранного также по схеме параллельного питания при $V_{\text{анод}} = 400$ V. Подключение кварца осуществлялось через индуктивную связь контура мощного каскада L_1 с контуром кварца L_2. Для лучшего согласования в контур параллельно кварцу подключалась переменная емкость на 300 pF. Благодаря тому что вышеописанный генератор был собран по двухтактной схеме с отдельным задающим генератором и индуктивной связью кварца с мощным каскадом, последний работал исключительно стабильно. Для перекрытия возможно большого диапазона частот для обоих каскадов применялся набор сменных катушек. Частота колебаний измерялась прецизионным волномером с точностью 0,02%.

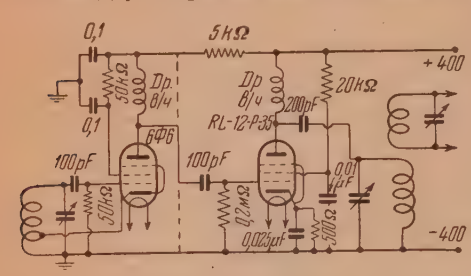


Рис. 2. Генератор для возбуждения кварцев

В работе исследовалась пара метиловый спирт — гексан, для которой имеется хорошо проверенная кривая растворимости с $T_{\text{кр}} = 42,8°$ С. Гексан получен из ВНИИ «Химгаз»; показатель преломления $n = 1,3758$, плотность $\rho_4^{20} = 0,6604$ г/см³, т. кип по Девису равна 68,8° С. Дальнейшей очистке гексан не подвергался.

Метиловый спирт CH_3OH, технический, очищался тройной перегонкой с елочным дефлегматором без последующей химической обработки. Плотность спирта $\rho_4^{20} = 0,7914$ г/см³; $T_{\text{кр}}$ его смеси с гексаном равна 36,6 ±0,3° С, и вся кривая растворимости согласно проведенным нами измерениям смещена по сравнению с табличной в область более низких температур на 6,2° С. По всей вероятности, это вызвано недостаточной чистотой исходных веществ.

Вычисление скорости звука велось по формуле:

$$v = 2k\,\frac{\lambda\nu}{nc}, \quad n = n(T),$$

где λ — длина зеленой линии ртути, равная 5460,7 Å, ν — частота звука, n — расстояние между спектральными (в нашем случае зелеными) линиями одного порядка в единицах шкалы окуляр-микрометра, c — цена деления шкалы окуляр-микрометра, равная $294,4 \cdot 10^{-6}$, k — порядок спектра.

Полная максимальная ошибка в измерениях скорости звука составляла 0,2% или ∼ 2 м/сек.

Измерения скорости звука были произведены для температурной области 18—45°С, включая критическую область — 36,6°, в обеих сосуществующих фазах, в ненасыщенных растворах для значений концентрации гексана, выраженных в молярных процентах: 1,42; 4,25; 7,60; 11,75; 13,07; 18,90; 22,25; 29,50; 46,00; 70,00; 80,20; 88,80; 96,54%, а также в чистых компонентах — метиловом спирте и гексане. Условия измерений в чистых компонентах, а также в ненасыщенных растворах были вполне удовлетворительными; в насыщенных растворах при существовании другой фазы видимость ухудшалась в районе $T_{\text{кр}}$. Большая неустойчивость этой области и наличие в ней различных образований делали измерения здесь особенно трудными. Измерения возможно было производить ил

на очень малых скоростях нагревания — менее 0,1 град./час, или вообще путем термостатирования точки с точностью до 0,005°С в течение 30—45 мин. с момента установления требуемой температуры и последнего перемешивания раствора. Результаты, полученные обоими способами измерений, полностью совпадали между собой. В противном случае диффракционная картина размывалась, появлялось несколько диффракционных картин с примерно одинаковыми расстояниями между спектральными линиями, перемещавшихся относительно друг друга то в ту, то в другую сторону: иногда в короткие промежутки времени этот белесоватый фон и многочисленные побочные спектральные линии пропадали, устанавливалась

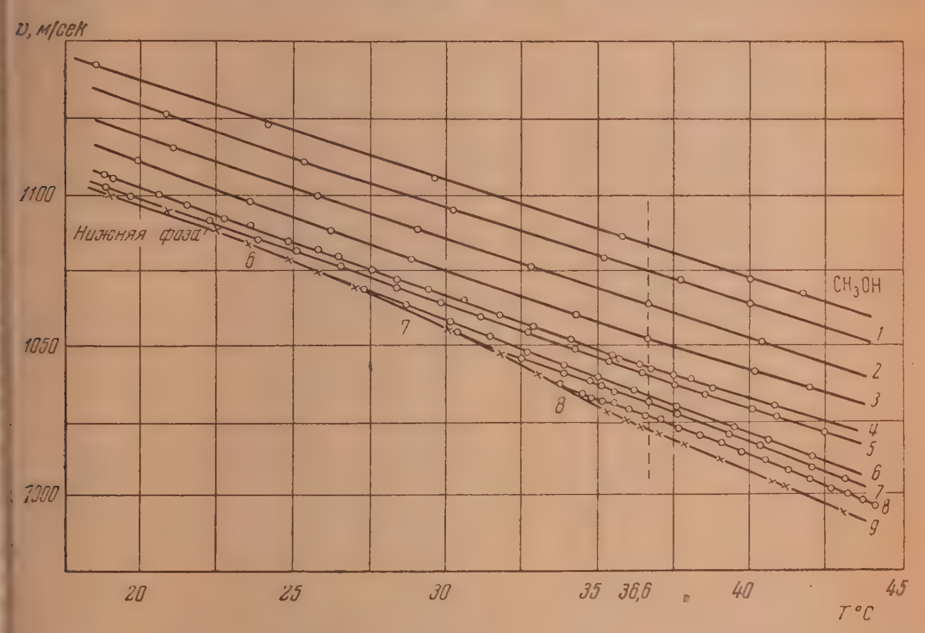


Рис. 3. *1* — 1,42%; *2* — 4,25%; *3* — 7,60%; *4* — 11,75%; *5* — 13,07%; *6* — 12,80%; *7* — 22,25%; *8* — 29,50%; *9* — 46,00% C_6H_{14}

хорошая видимость, которая тут же снова размывалась, приходила в движение и т. д. Следует отметить совершенную необходимость механического перемешивания системы перед каждым измерением во избежание различных гистерезисных явлений, а также для ускорения процесса выравнивания плотностей и концентраций, что особенно важно вблизи $T_{кр}$. Перемешивание системы, производимое ультразвуковым полем, вопреки мнению ряда авторов, является совершенно недостаточным, а в некоторых случаях даже ухудшает картину, благодаря сильному нагреванию системы генерирующим кварцем.

Результаты измерений скорости звука для концентраций, лежащих в пределах: чистый спирт CH_3OH — нижняя фаза и верхняя фаза — чистый гексан C_6H_{14} представлены на рис. 3 и 4 соответственно. На рис. 4 для сравнения нанесены кривые скорости звука для нижней фазы и чистого CH_3OH. По кривым рис. 3 и 4 построены изотермы скорости звука в функции концентрации для ряда температур: 20,0; 25,0; 30,0, 33,0; 35,0; 36,6° ($T_{кр}$); 40,0 и 43,0°. Результаты представлены на рис. 5.

Анализ кривых рис. 3 и 4 приводит к следующим выводам:

1) Скорость звука во всех случаях падает с ростом температуры. Для растворов, далеких от насыщения, эта зависимость почти линейна. В районе $T_{кр}$ кривые имеют незначительный излом.

2) Скорости звука в верхней и нижней фазах также падают с температурой, сливаясь друг с другом в критической точке. Многочисленные тщательные измерения точки слияния этих кривых показали, что переход каждой из этих кривых в кривую v единого раствора, соответствующего области абсолютного смешивания, совершается при непрерывном значении производных $\partial v/\partial T$ верхней и нижней фаз в $T_{кр}$, таким образом, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)^{верх}_{T_{кр}} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)^{ниж}_{T_{кр}} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)^{обл.\ абсол.\ смешив.}_{T_{кр}}$$

За $T_{кр}$ скорость падает строго линейно с температурой.

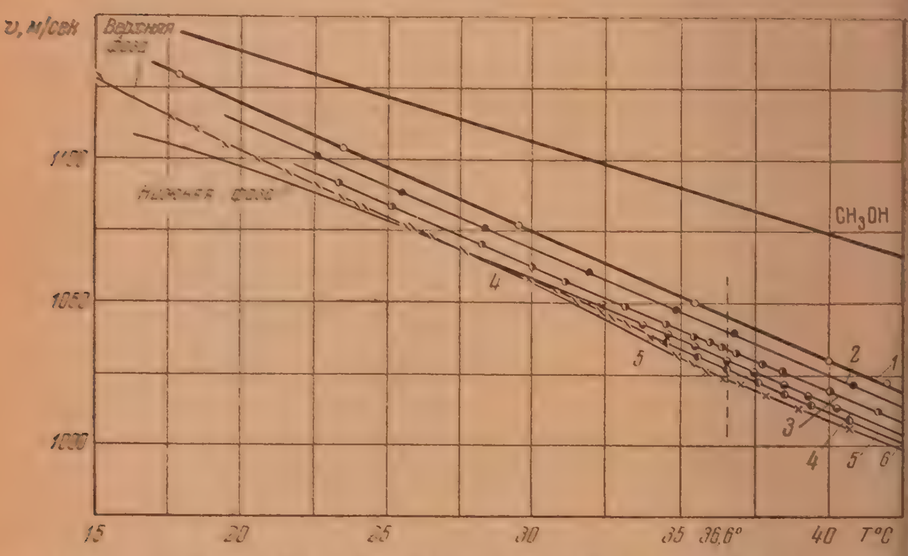


Рис. 4. *1* — чистый гексан C_6H_{14}; *2* — 96,54%; *3* — 88,80%; *4* — 80,20%; *5* — 70,00% гексана; *6* — критическая концентрация

3) Скорость звука в верхней фазе, где преобладает гексан, больше скорости звука нижней фазы, где преобладает спирт. Кривая для верхней фазы имеет вначале слегка положительную кривизну, переходящую затем в районе 27—30° в хорошо заметную отрицательную кривизну, и вновь изменяя знак вблизи 35° при подходе к нижней кривой до перехода в совместный прямолинейный участок за $T_{кр}$. Скорость звука в нижней фазе имеет вплоть до 35° отрицательную кривизну и затем также меняет знак, который сохраняется до совпадения с верхней кривой.

4) Скорость звука в верхней фазе обнаруживает более резкое спадание с температурой при 34° до 35,2°; в нижней фазе — от 31° до 35°, однако менее резко, чем в верхней фазе.

5) Дисперсия звука для всех измеренных концентраций в интервале частот 4,5—7,0 мггц в пределах ошибок опыта не была обнаружена.

6) Закон прямолинейного диаметра для общей кривой $v(T)$ верхняя фаза — нижняя фаза не соблюдается.

Изотермы скорости звука обнаруживают следующие свойства: 1) при добавлении к какому-либо чистому компоненту другого компонента, в интервале концентраций χ от 0% до концентрации насыщения, скорость сильно падает. Более сильное спадание замечено при добавлении гексана

к спирту. В обоих случаях $\left|\frac{\partial v}{\partial \chi}\right|_{T=\text{const}}$ больше для малых добавок и уменьшается с ростом концентрации второго компонента; таким образом закон аддитивности

$$v_p = \chi_1 v_1 + (1 - \chi_1) v_2$$

для нашей бинарной системы не выполняется; отклонения максимальны в районе $\chi \sim 35\%$ для любой изотермы, для которой эта концентрация реализуется, и составляют около 40—45 м/сек. или 4—4,5% от общей величины скорости.

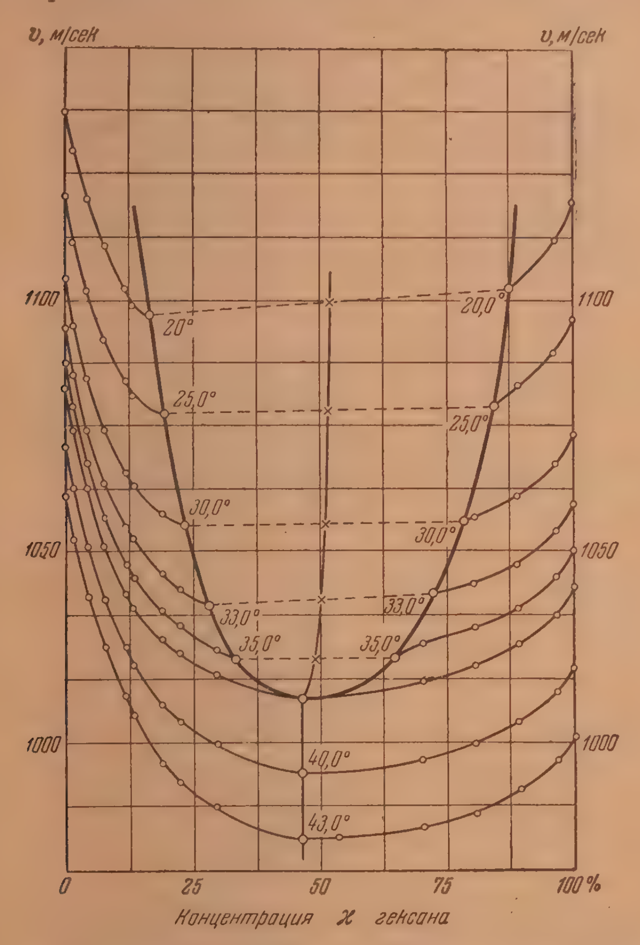


Рис. 5. Изотермы скорости звука в функции концентрации для ряда температур

2) Изотермы для растворов с преобладанием гексана для температур в районе 35° имеют положительную кривизну, переходящую затем при возрастании концентрации спирта в отрицательную с более быстрым изменением скорости от концентрации вплоть до $\chi_{\text{насыщ}}$. Это вызвано более резким изменением скорости звука от температуры в районе $T - 2° < T < T_{\text{кр}}$ для растворов с χ, близкими к $\chi_{\text{насыщ}}$, переходящим в плавное изменение для растворов, далеких от насыщения. Все остальные изотермы имеют только положительную кривизну.

3) Изотермы скорости, построенные для $T > T_{\text{кр}}$, имеют довольно

значительный интервал концентраций: $40\% \leqslant \chi \leqslant 70\%$, в котором скорость звука меняется незначительно ($\Delta v_{\text{макс}}$ порядка 2,0—2,5 м/сек., что составляет 0,2% от общей величины скорости).

4) Закон прямолинейного диаметра для общей кривой $v(\chi)$, верхняя фаза — нижняя фаза, в какой-то мере справедливый вдали от $T_{\text{кр}}$, **в критической области явно нарушается.**

Сравнение результатов измерений, полученных для бинарной смеси в районе критической температуры растворения и системы жидкость — **пар в критической области, дает следующее:**

1) Скорость звука в исследованной нами бинарной смеси в верхней и нижней фазах (рис. 4) имеет тот же характер, что и в системе жидкость — пар, однако с той разницей, что в бинарной смеси роль «пара» играет более тяжелая фаза, а роль «жидкости» — более легкая. Совершенно то же самое было обнаружено в опытах по исследованию скорости звука в обеих фазах системы метиловый спирт — н-гептан (рис. 6), поставленных нами для проверки этого последнего заключения. В этом случае легкая фаза также имела бóльшую скорость звука, чем фаза тяжелая. Это свойство скорости звука v, видимо, не связано со значениями v чистых компонент: если $v_{\text{гекс}} < v_{\text{сп}}$, то $v_{\text{н-гепт}} > v_{\text{сп}}$. При $T = 20^\circ$ C скорости звука для этих веществ имеют следующие значения: $v_{\text{гекс}} = 1119$ м/сек.; $v_{\text{сп}} = 1137$ м/сек., $v_{\text{н-гепт}} = 1154$ м/сек. Плотности при той же температуре равны соответственно 0,6604; 0,7914 и 0,6840 г/см³. В обоих случаях верхнюю — легкую — фазу образовывали растворы с преобладанием гексана и с преобладанием н-гептана, так как $\rho_{\text{сп}} > \rho_{\text{н-гепт}} > \rho_{\text{гекс}}$. Причина этого различия кроется, видимо, в структурных особенностях исследованного раствора — это все, что пока можно сказать, так как нет достаточных оснований и достаточных экспериментальных данных, чтобы утвердить этот вывод, как общее нормальное явление, справедливое для всех бинарных систем, или, по крайней мере, для всех смесей спиртов с предельными углеводородами, имеющих верхнюю критическую температуру смешения. Может оказаться также, что в данном случае мы имеем явление, несколько аналогичное баротропическому, когда $\rho_{\text{п}} > \rho_{\text{ж}}$ и жидкость плавает на паре — только не по признаку **плотности, а по скорости звука.**

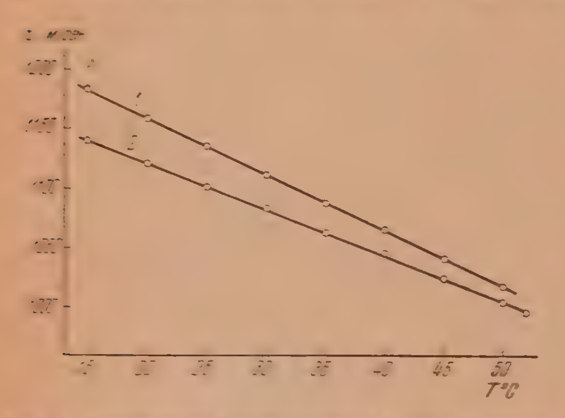


Рис. 6. Зависимость скорости звука в смеси метиловый спирт — н-гептан от температуры. *1* — верхняя фаза, *2* — нижняя фаза

Но несмотря на вышеизложенные различия в поведении скорости звука в обеих системах, все же можно говорить о наличии аналогии относительно этого параметра. Эта аналогия проявляется в существовании у каждой системы зависимостей $v(T)$ для соответствующих фаз, **выражаемых кривыми подобного вида.**

Для области температур $T > T_{\text{кр}}$ аналогия эта уже не имеет места: в перегретом паре, который является газообразной фазой, скорость звука растет, а в бинарной смеси, дающей выше $T_{\text{кр}}$ единый гомогенный раствор, падает с ростом температуры. Это и понятно, так как выше $T_{\text{кр}}$ раствор все-таки остается жидкостью, а в жидкости, как известно, ско-

ость звука всегда падает с ростом температуры, за редким исключением например, вода для $T < 70°$ С и некоторые растворы), и то в узкой эмпературной области.

ВЫВОДЫ

1. Описаны основные особенности установки, сконструированной для змерения скорости звука в бинарных смесях. Указано на преимущества ертикального расположения кварца по сравнению с обычно применяеым горизонтальным расположением.

2. Проведены измерения скорости звука для системы $CH_3OH — C_6H_{14}$, меющей верхнюю критическую температуру смешения. Измерения охваывают интервал температур от 15 до 45° С и всю область составов от истого CH_3OH до чистого C_6H_{14}. Сравнение полученных результатов измерениями скорости звука в системе жидкость — пар дает возможость говорить о наличии определенной аналогии в поведении скорости вука в критической области обеих систем для $T \leqslant T_{кр}$ и об отсутствии аковой для $T > T_{кр}$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
8.X.1953

ЛИТЕРАТУРА

. О. К. Rice. Journ. Phys. Colloid. Chem., 54, 1923, 1950; см. также библиографию к этой статье.
. И. Р. Кричевский. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, Госхимиздат, 1952.
. К. Г. Ахметзянов, Вестн. МГУ, сер. физ.-мат. наук, вып. 6, № 9, 31, 1949; вып. 4, № 6, 93, 1948.
. В. Ф. Ноздрев, Вестн. МГУ, сер. физ.-мат. и естественных наук, № 12, 21, 1952.
. Б. Б. Кудрявцев. Применение ультраакустических методов в практике физико-химических исследований, ГТТИ, 1952.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ГОРЯЧИХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧИ. II

В. В. Лосев и Б. Н. Кабанов

ТРЕТИЙ АНОДНЫЙ ПРОЦЕСС

Как было указано в предыдущем сообщении [1], изучая анодное растворение железа с образованием ионов двухвалентного железа (первый анодный процесс) в 10 *N* NaOH при 80°, мы обнаружили новый процесс анодного растворения железа, названный нами третьим анодным процессом (вторым процессом обычно называют процесс анодного окисления двухвалентного железа в трехвалентное). В настоящем сообщении будут изложены результаты изучения этого процесса. Методика и условия опытов описаны в предыдущем сообщении [1].

Третий анодный процесс можно осуществить следующим образом: если запассивировать железный электрод путем анодной поляризации до потенциала +1,5V (против потенциала водородного электрода в том же растворе), при котором происходит выделение кислорода, и затем снизить плотность тока до 5·10⁻ A/см², потенциал электрода сдвигается примерно на 0,8V в отрицательную сторону, и на нем в течение продолжительного времени может идти новый анодный процесс. Третий процесс наблюдается и в том случае, если снизить плотность тока в момент резкого подъема потенциала сразу после пассивации электрода относительно первого процесса, не доводя потенциал до кислородной области (кривая *I* на рис. 1). Можно осуществить этот процесс, не прибегая к искусственному снижению плотности тока: для этого надо провести на электроде в течение длительного времени первый процесс при не слишком высокой плотности тока ($1-2\cdot10^{-4}$ A/см²), тогда после окончания первого и второго процессов потенциал электрода сдвигается только до +0,7—+0,8V, и начинает идти третий процесс (см. рис. 4 в предыдущем сообщении [1]).

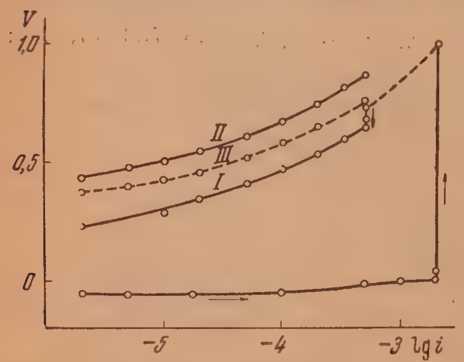


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые (первый и третий процессы)

В ходе третьего процесса блестящий вначале электрод постепенно темнеет и покрывается плотным черным осадком с синеватым оттенком. Мы наблюдали протекание третьего процесса при 80° не только в 10 *N* NaOH, но и при более низких концентрациях щелочи, вплоть до 4 *N*.

Для выяснения природы третьего процесса было необходимо установить, с какой валентностью железо переходит в раствор при протекании этого процесса. С этой целью третий процесс проводился при постоянной плотности тока в течение нескольких часов. После опыта определялось количество перешедшего в раствор железа (колориметрически), а также убыль веса электрода. Зная количество пропущенного электричества, можно вычислить, сколько железа должно было бы раствориться в ходе опыта, например, в трехвалентной или в шестивалентной форме, и сравнить эту величину с количеством железа, действительно перешедшего в раствор

При расчете учитывалось, что часть растворяющегося железа остается на поверхности в виде осадка окиси.

Результаты этих опытов представлены в табл. 1 (потенциал электрода изменялся в ходе опытов примерно от + 0,7 до + 0,8 V). Через a обозначено количество пропущенного электричества, b — убыль веса электрода, c — количество перешедшего в раствор железа, c' — расчетное количество железа, которое должно было бы перейти в раствор при пропускании данного количества электричества при условии, если железо растворяется только в трехвалентной форме. В предпоследнем столбце содержится выраженное в процентах отношение опытного количества растворившегося железа к теоретическому при расчете на трехвалентное железо. Через l обозначена толщина окисной пленки на электроде в микронах *.

Таблица 1

a в кулонах	b в мг	c в мг	c' в мг ($Fe \rightarrow Fe_2O_4^{--}$)	c/c' в %	l в микронах
54,1	8,10	9,01	8,81	102,2	1,07
28,9	4,18	4,40	4,60	95,6	0,60
27,6	3,93	4,34	4,35	99,8	0,60
28,0	3,81	4,33	4,29	101,0	0,68
24,7	3,57	4,00	3,93	101,8	0,52

Из сопоставления опытных и расчетных количеств растворившегося железа явствует, что третий анодный процесс заключается в переходе металлического железа в трехвалентное состояние** и может быть выражен следующим уравнением:

$$2Fe + 8OH^- \rightarrow Fe_2O_4^{--} + 4H_2O + 6e. \qquad (1)$$

Критическая плотность тока, при которой наступает пассивация электрода относительно третьего процесса, составляет при интенсивном перемешивании примерно $1 \cdot 10^{-3}$ A/см². Поскольку критическая плотность тока для первого анодного процесса равна $2 \cdot 10^{-3}$ A/см², то естественно, что в обычных условиях одновременно с наступлением пассивности относительно первого процесса электрод пассивируется также относительно третьего процесса. Очевидно, именно поэтому третий процесс не был обнаружен в исследованиях, посвященных анодному поведению железа в горячих концентрированных растворах щелочей.

Для определения состава черного осадка, образующегося на электроде в ходе третьего процесса, он был подвергнут электронографическому исследованию***. Судя по величине константы решетки (8,30 Å), а также по распределению интенсивностей диффракционных линий, осадок представляет собой либо γ-Fe_2O_3, либо Fe_3O_4. Представляется более вероят-

---

* Для вычисления толщины пленки нужно знать ее вес m (в миллиграммах), который определялся при помощи выражения $m = 0{,}193a - b$, где $0{,}193a$ — расчетная убыль веса электрода в миллиграммах (при допущении, что осадок окиси не образуется). Удельный вес пленки принимался равным 5,2.

** Результаты опыта, в ходе которого пропущено 28,9 кулонов и потенциал электрода на некоторое время сдвинулся до значения +1,0 — + 1,1 V, причем опытное количество растворившегося железа оказалось заметно меньше расчетного, свидетельствуют о том, что при этих потенциалах часть тока затрачивается на дальнейшее окисление ионов трехвалентного железа.

*** Электронографическое исследование осадка было выполнено по нашей просьбе И. А. Шишаковым, которому мы выражаем благодарность.

ным, что этот осадок состоит из γ-Fe_2O_3. Действительно, образование окисного слоя происходит, повидимому, в результате кристаллизации окиси из пересыщенного раствора у поверхности электрода. Поскольку в ходе третьего процесса железо переходит в раствор только в трехвалентном состоянии, образование осадка может происходить согласно следующей реакции:

$$Fe_2O_4^{--} + H_2O \rightleftarrows Fe_2O_3 \downarrow + 2OH^-.$$

В отсутствие поляризации осадок сравнительно легко растворяется в чистой горячей щелочи, однако он не растворим в щелочи, содержащей значительное количество трехвалентного железа. Следовательно, приведенное равновесие сдвигается в правую сторону в присутствии избытка ионов $Fe_2O_4^{--}$, повышенная концентрация которых поддерживается у поверхности электрода в результате протекания третьего процесса. Допущение, что осадок состоит из Fe_3O_4 и образуется согласно реакции

$$FeO_2^{--} + Fe_2O_4^{--} + 2H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4OH^-,$$

является менее вероятным, так как, судя по нашим данным, в ходе третьего процесса не образуются необходимые для протекания этого процесса ионы двухвалентного железа. Даже если допустить, что в ходе третьего процесса на электроде первично возникает некоторое количество ионов FeO_2^{--}, то они должны немедленно анодно окисляться в ионы $Fe_2O_4^{--}$, поскольку равновесный потенциал этого обратимого процесса [1] лежит на 0,7—0,8 V отрицательнее потенциалов, при которых протекает третий процесс*.

Характерная особенность третьего процесса заключается в том, что при данной плотности тока значение потенциала электрода может меняться в очень широких пределах (до 200—300 mV) в зависимости от различных факторов, как, например, от продолжительности протекания этого процесса, от интенсивности перемешивания раствора, а также от того, каким способом на электроде был осуществлен третий процесс. Чем дольше протекал этот процесс, чем слабее перемешивается раствор, чем ниже температура, тем положительнее потенциал электрода, т. е. при той же плотности тока процесс протекает с бо́льшим перенапряжением. Если до начала третьего процесса на электроде хотя бы очень короткое время происходило выделение кислорода, то после этого потенциал также оказывается сильно сдвинутым в положительную сторону. На рис. 1 анодные кривые *I* и *II* относятся к электроду, на котором третий процесс был осуществлен сразу после пассивации относительно первого процесса. Кривая *I* снята после протекания третьего процесса в течение 25 мин. при $5 \cdot 10^{-4}$ A/см², кривая *II* после того, как третий процесс шел 7 час. при той же плотности тока. Как видно, вторая кривая смещена на 200 mV в положительную сторону.

Если учесть, что в ходе третьего процесса электрод покрывается плотным слоем окиси, то, казалось бы, этот сдвиг потенциала можно объяснить за счет сокращения свободной поверхности металла и роста истинной плотности тока в порах окисного слоя. Однако, повидимому, при длительном протекании третьего процесса площадь свободной поверхности металла меняется весьма незначительно. Действительно, в самом начале третьего процесса критическая плотность тока близка к $1 \cdot 10^{-3}$ A/см². После протекания этого процесса в течение нескольких часов при $5 \cdot 10^{-4}$ A/см², когда

* Если оценить концентрацию ионов $Fe_2O_4^{--}$ у поверхности электрода в ходе третьего процесса при помощи уравнения стационарной диффузии, можно показать путем простого расчета [1], что определяемая окислительно-восстановительным потенциалом системы равновесная концентрация ионов FeO_2^{--} у поверхности электрода почти на десять порядков меньше той концентрации, при которой может начаться образование осадка Fe_3O_4.

электрод покрыт слоем окисла толщиной в несколько тысяч ангстрем, он сохраняет свою активность при $5\cdot10^{-4}$ А/см². Следовательно, при протекании третьего процесса в течение нескольких часов свободная поверхность металла уменьшается во всяком случае не больше чем в два раза. Можно предположить, что к моменту начала третьего процесса бо́льшая часть поверхности железа уже закрыта окисной пленкой, и в дальнейшем в ходе этого процесса происходит наращивание пленки в толщину без сколько-нибудь заметного сокращения свободной поверхности металла. Таким образом наблюдаемый на опыте в ходе длительного третьего процесса сдвиг потенциала электрода на 200 mV связан, повидимому, не с возрастанием истинной плотности тока, а с постепенной пассивацией электрода.

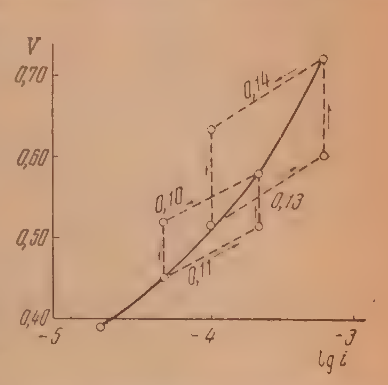


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые (третий процесс), снятые «медленным» и «быстрым» способами

На рис. 1 представлена также анодная кривая, относящаяся к электроду, на котором до начала третьего процесса в течение 10 мин. происходило анодное выделение кислорода при потенциале + 1,5 V (кривая *III*). Сдвиг этой кривой по отношению к кривой *I* указывает на то, что кратковременное пребывание электрода при потенциалах кислородной области оказывает на него более сильное пассивирующее действие, чем длительное протекание третьего процесса.

Анодные кривые на рис. 1 были сняты таким образом, что регистрировалось значение потенциала электрода, которое устанавливается через 10—20 секунд после изменения плотности тока. На рис. 2 наряду с анодной кривой, снятой таким образом (сплошная линия), представлены отрезки кривых, снятые путем регистрации изменения потенциала через 0,2—0,3 сек. после мгновенного увеличения плотности тока в несколько раз (пунктирные линии). В отличие от обычных поляризационных кривых эти анодные кривые, снятые «быстрым» способом, относятся, повидимому, к неизменному состоянию поверхности электрода; в интервале плотности тока $5\cdot10^{-5}$ — $5\cdot10^{-4}$ А/см² коэффициент их наклона составляет 0,10—0,14 V. Как видно из рис. 2, особенностью этих кривых является наличие значительного различия между кривыми, снятыми в данном интервале плотностей тока при повышении и при снижении плотности тока. Это явление указывает на сильную зависимость потенциала электрода при данной плотности тока от состояния его поверхности.

Потенциал электрода, на котором протекает третий процесс, очень сильно зависит от интенсивности перемешивания раствора. При низких плотностях тока ($2\cdot10^{-5}$ А/см²) потенциал сдвигается при выключении перемешивания примерно на 50 mV в положительную сторону, при $2\cdot10^{-4}$ А/см² этот сдвиг достигает уже около 150 mV, а при $5\cdot10^{-4}$ А/см² включение перемешивания приводит к полной пассивации электрода. Так же, как и в случае первого анодного процесса [1], эффект влияния перемешивания на потенциал электрода свидетельствует о пассивирующем действии ионов железа на электрод.

ЕМКОСТЬ ЭЛЕКТРОДА ПРИ ТРЕТЬЕМ ПРОЦЕССЕ

Как было указано в предыдущем сообщении [1], при пассивации электрода относительно первого процесса и последующем сдвиге его потенциала до значений + 0,7 — + 0,8 V, соответствующих началу третьего процесса, емкость электрода падает от 350 до 50 μF/см².

На рис. 3 представлена зависимость емкости C_2 (кружки), а также сдвига фаз $\operatorname{tg} \varphi$ (крестики) от времени при третьем процессе при плотности тока $5 \cdot 10^{-4}$ A/cm² и при 20 000 гц. На графике промежуток времени от 5 до 48 мин. отвечает протеканию третьего процесса, причем за это время потенциал электрода меняется незначительно (от +0,87 до +0,92 V).

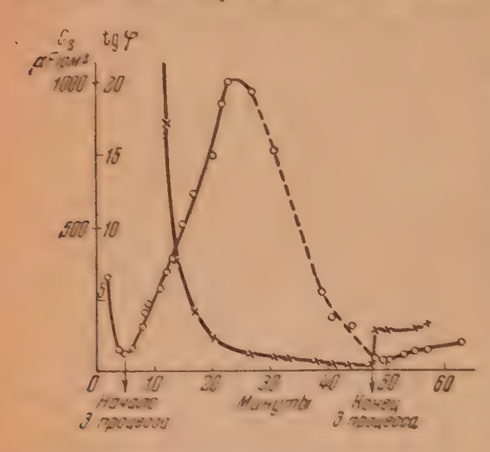


Рис. 3. Зависимость емкости электрода и сдвига фаз от времени по постоянной плотности тока ($i = 5 \cdot 10^{-4}$ A/cm²) в ходе третьего процесса. ○ — C_2; × — $\operatorname{tg} \varphi$

Как видно, емкость электрода в ходе третьего процесса быстро растет во времени и через 20 мин. достигает 1000 µF/cm². Дальнейшие значения емкости (в промежутке времени до 48 мин.) являются уже мало достоверными, поскольку при больших величинах емкости ее измерение становится затруднительным. При пассивации электрода относительно третьего процесса, когда его потенциал быстро сдвигается до +1,5 V, емкость снижается до 50 µF/cm². Возрастание емкости электрода наблюдается и в том случае, если третий процесс осуществлен после того, как на электроде происходило выделение кислорода. На рис. 4 изображена зависимость емкости такого электрода от потенциала. При постепенном снижении потенциала емкость электрода быстро возрастает и при +1,05 V превышает 1000 µF/cm², а при повторной пассивации электрода в результате увеличения плотности тока емкость вновь резко снижается.

Возрастание емкости электрода при третьем процессе можно объяснить следующим образом. Во время третьего процесса электрод покрывается слоем хорошо проводящего фазового окисла, на поверхности которого, так же как и на поверхности чистого металла, должен возникать двойной электрический слой. Таким образом измеряемая емкость состоит не только из емкости двойного слоя свободной поверхности железа, но в нее входит также емкость двойного слоя на поверхности окисла, и, следовательно, возрастание емкости в ходе третьего процесса обусловлено увеличением истинной поверхности пористого окисного слоя. Возможно, что это возрастание емкости связано также с увеличением скорости некоторого электродного процесса, сопровождающегося концентрационной поляризацией.

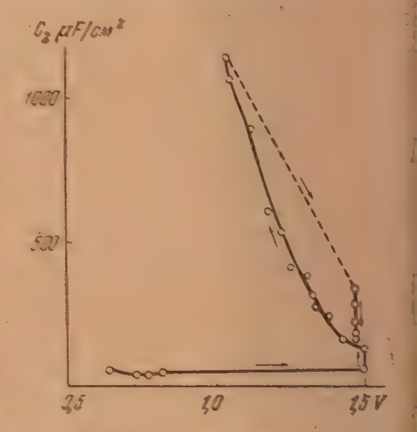


Рис. 4. Зависимость емкости электрода от потенциала

Падение емкости при пассивации электрода относительно третьего процесса связано, повидимому, с уменьшением проводимости окисного слоя, обусловленным понижением концентрации свободных электронов в результате возрастания количества кислорода в этом слое при сдвиге потенциала электрода в положительную сторону.

ОБРАТИМЫЙ ХАРАКТЕР ПАССИВАЦИИ ЖЕЛЕЗНОГО ЭЛЕКТРОДА

Для выяснения механизма анодной пассивации представляет интерес вопрос о том, при каких условиях после пассивации электрода относительно данного анодного процесса на нем может возобновляться протекание этого процесса. Электрод, запассивированный относительно третьего процесса, очень легко поддается активации. Для этого необходимо снизить плотность тока всего в 2—3 раза по сравнению с критической плотностью тока, при которой электрод пассивируется. Значительно труднее активируется электрод, запассивированный относительно первого анодного процесса. На рис. 5 изображены анодные кривые для такого электрода; кривая *I* снята после того, как на электроде 5 мин. шел третий процесс (при потенциале +0,7 V), кривая *II* — после того, как на электроде в течение 5 мин. выделялся кислород (при потенциале +1,5 V). Обе кривые

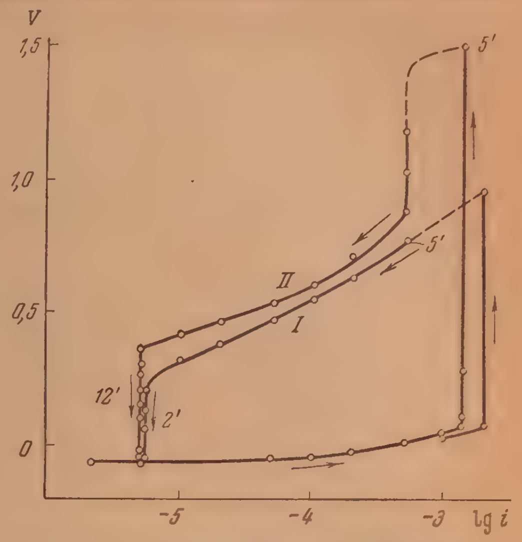


Рис. 5. Активация электрода, запассивированного относительно первого процесса; кривая *I* снята после протекания третьего процесса в течение 5 мин. при $i = 5\cdot10^{-4}$ А/см²; кривая *II* снята после выделения кислорода в течение 5 мин. при $i = 1{,}5\cdot10^{-3}$ А/см²

были сняты в направлении снижения плотности тока до $5\cdot10^{-6}$ А/см². Как видно, при этой плотности тока потенциал электрода постепенно снижается до значения, отвечающего активному электроду (—0,050 V). Такой проактивированный электрод по своим свойствам мало отличается от обычного активного электрода. В первом случае (кривая *I*) электрод активируется через 2 мин., тогда как во втором случае его активность восстанавливается только через 12 мин. Таким образом пассивация электрода, выдержанного при потенциале выделения кислорода, является при прочих равных условиях значительно более устойчивой, чем пассивация электрода, выдержанного при потенциале третьего процесса. Поскольку в обоих случаях пассивация электрода относительно первого процесса протекала в одинаковых условиях, этот факт указывает на то, что свойства, а возможно, и состав пассивирующего окисла меняются во времени и сильно

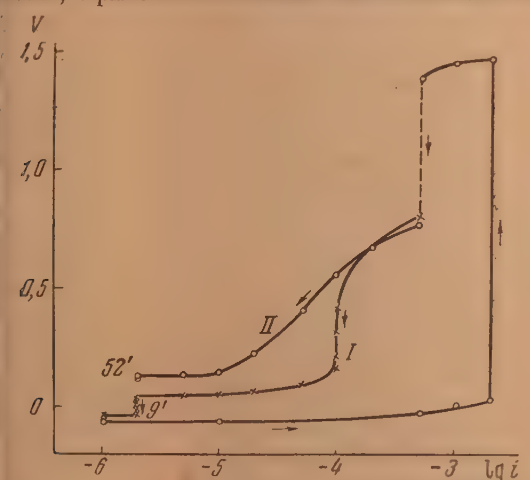


Рис. 6. Влияние добавок двух- и трехвалентного железа на активацию электрода; кривая *I* (×) — $5\cdot10^{-4}$ моль/л FeO_2^{--}; кривая *II* (○) — $3\cdot10^{-4}$ моль/л $Fe_2O_4^{---}$

зависят от потенциала, причем выдержка при более положительных потенциалах способствует уменьшению растворимости пассивирующего окисла. Активация электрода после снижения плотности тока происходит тем медленнее, чем больше промежуток времени, в течение которого на электроде, пассивном относительно первого процесса, происходило выделение кислорода или шел третий процесс. Однако следует отметить, что наличие на электроде сплошного черного слоя окиси не препятствует активации — по мере снижения потенциала этот слой постепенно растворяется, и после полной активации электрод становится совершенно светлым.

Для изучения влияния концентрации ионов железа в растворе на активацию электрода были поставлены следующие опыты, результаты которых представлены на рис. 6. Сразу после начала третьего процесса (при $i = 5 \cdot 10^{-4}$ А/см²) к раствору добавлялись растворы солей двух- или трехвалентного железа и затем снимались анодные кривые до низкой плотности тока ($2 \cdot 10^{-6}$ А/см²), при которой электрод выдерживался длительное время. Кривая *I* (крестики) соответствует раствору щелочи с концентрацией ионов FeO_2^{--}, равной $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, кривая *II* (кружки) — раствору с концентрацией ионов $Fe_2O_4^{--}$, равной $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Как видно, ионы двухвалентного железа не препятствуют активации электрода, которая наступает через 9 мин., между тем как в присутствии ионов трехвалентного железа электрод вовсе не активируется (за 52 мин. его потенциал сдвигается всего на 6 mV); в обоих случаях на электроде отсутствует какой-либо осадок, и он сохраняет блестящий вид. Как показывает простой расчет, после добавки ионов $Fe_2O_4^{--}$ и снижения плотности тока до $2 \cdot 10^{-6}$ А/см² величина произведения $[FeO_2^{--}]$ $[Fe_2O_4^{--}]$ в растворе и у поверхности электрода на несколько порядков меньше произведения растворимости Fe_3O_4 [1]. Таким образом в этих условиях невозможно образование на электроде фазовой пленки Fe_3O_4 из раствора или торможение процесса химического растворения этой пленки (если допустить, что она образовалась на электроде раньше, т. е. в процессе первичной пассивации электрода). Следовательно, для пассивации электрода относительно первого процесса решающее значение имеет не фазовая окисная пленка, а концентрация ионов трехвалентного железа в растворе, которая определяет количество пассивирующего поверхностного окисла на электроде. Этот вывод хорошо согласуется в результатами опытов по изучению влияния добавок ионов железа, а также перемешивания раствора, на пассивацию электрода в ходе первого процесса (см. предыдущее сообщение [1]).

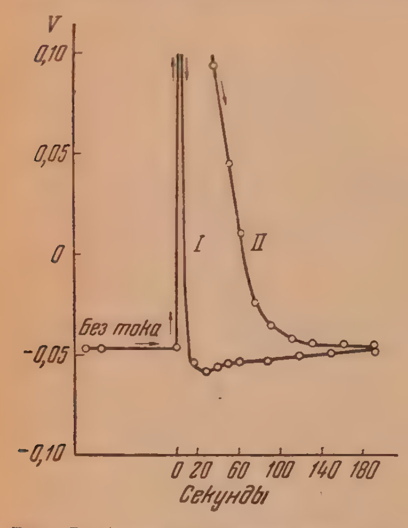


Рис. 7. Активация электрода, запассивированного путем анодной поляризации ($5 \cdot 10^{-3}$ А/см²), *I* — до потенциала +0,25 V и *II* — до потенциала +1,5 V

Представляют интерес результаты опытов, в которых электрод находился в пассивном состоянии очень короткий промежуток времени (рис. 7). Активный электрод выдерживался несколько минут без тока, затем подвергался пассивации коротким импульсом анодного тока ($5 \cdot 10^{-3}$ А/см²); после достижения определенного значения потенциала ток выключался и снималась кривая зависимости потенциала от времени. На рис. 7 кривая *I* относится к электроду, потенциал которого был доведен до +0,25 V, кривая *II* отвечает электроду, потенциал которого сдвинулся вплоть до

кислородной области. В первом случае электрод полностью активируется в течение нескольких секунд после выключения тока, причем сначала его потенциал оказывается на 10—15 mV более отрицательным, чем стационарный потенциал электрода до пассивации, и лишь через несколько минут становится в точности равным этому стационарному потенциалу. В случае электрода, на котором происходило выделение кислорода, активация происходит гораздо медленнее, и на кривой II отсутствует минимум.

Аналогичный эффект наблюдается и в том случае, если электрод подвергался лишь частичной пассивации относительно первого процесса. Так, если поляризовать электрод в течение нескольких десятков секунд анодным током ($1 \cdot 10^{-3}$ А/см²), близким к критической плотности тока (при этом потенциал электрода медленно сдвигается в положительную сторону, т. е. электрод постепенно пассивируется), тогда после выключения тока потенциал электрода также оказывается более отрицательным, чем исходное значение стационарного потенциала. Путем быстрых измерений перенапряжения водорода до и после анодной пассивации электрода было показано, что после такой кратковременной пассивации перенапряжение водорода не меняется, и, следовательно, описанный выше сдвиг стационарного потенциала электрода в отрицательную сторону не связан с повышением перенапряжения водорода и, повидимому, объясняется уменьшением перенапряжения анодного процесса. Эффект некоторого ускорения анодного процесса в этих условиях можно объяснить за счет внедрения кислорода в поверхность металла при положительных потенциалах*. После выключения анодного тока происходит быстрый спад потенциала и растворение поверхностного окисла, в результате чего обнажается чистая поверхность металла. Однако, в отличие от обычного активного железа, в данном случае под внешним слоем металла находится некоторое количество атомов кислорода, которые внедрились в решетку при высоких потенциалах в процессе пассивации электрода. В результате наличия этих кислородных атомов ослабляется связь внешних атомов железа с решеткой, таким образом облегчается их растворение, т. е. снижается перенапряжение анодного процесса.

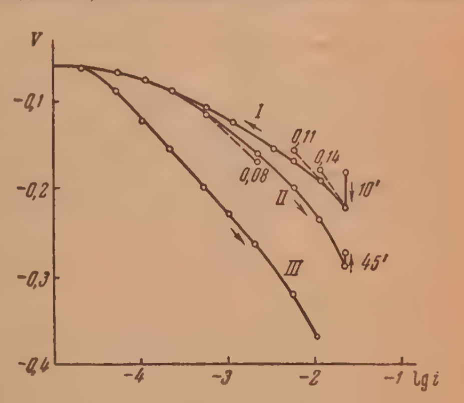


Рис. 8. Кривые перенапряжения водорода: *I* — после катодной поляризации ($2 \cdot 10^{-2}$ А/см²); *II* — после пребывания электрода без тока; *III* — после анодной поляризации. Цифрами обозначены величины наклонов соответствующих кривых

ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА

Процесс катодного выделения водорода на железном электроде изучался нами в тех же условиях, что анодные процессы, т. е. в 10 *N* NaOH при 80°. Перенапряжение водорода сильно зависит от состояния поверхности электрода. На рис. 8 кривая *I* снята в направлении снижения плотности тока после того, как электрод в течение 10 мин. подвергался катодной поляризации током $2 \cdot 10^{-2}$ А/см² (при этом перенапряжение возрастает почти на 40 mV). Если вслед за этим снять на том же

* Эффект глубокого внедрения кислорода под внешний слой железа наблюдался в несколько иных условиях, а именно при посадке на железо кислорода из газовой фазы [2]; следует отметить, что малые количества посаженного таким образом кислорода повышают активность железного электрода при его последующей анодной поляризации в щелочном растворе [3].

электроде катодную кривую при возрастающих плотностях тока (*II*), то эта кривая оказывается сильно сдвинутой в отрицательную сторону по сравнению с кривой *I*, причем перенапряжение водорода остается повышенным даже после длительной катодной поляризации током $2 \cdot 10^{-2}$ А/см². Эти катодные кривые снимались медленным способом, и отдельные точки каждой кривой относятся, повидимому, к различным состояниям поверхности. Поэтому для определения истинного наклона кривой перенапряжения водорода мы регистрировали изменение потенциала через короткий промежуток времени (0,4 сек.) после мгновенного изменения плотности тока в несколько раз. Снятые этим способом кривые перенапряжения (пунктирные линии на рис. 8) имеют в области высоких плотностей тока ($1 \cdot 10^{-2}$ А/см²) коэффициент наклона 0,14 V, а при плотностях тока порядка $1 \cdot 10^{-3}$А / см² — 0,08 V. Катодная кривая *III* на рис. 8 относится к электроду, который предварительно подвергался в течение 10 мин. поляризации анодным током различной плотности (вплоть до $5 \cdot 10^{-4}$ А/см²). Как видно, эта кривая в области высоких плотностей тока сдвинута примерно на 150 mV в отрицательную сторону. При длительной катодной поляризации такого электрода током $1 \cdot 10^{-2}$ А/см² перенапряжение водорода снижается всего на 30—40 mV; этот результат свидетельствует о том, что восстановление поверхностных окислов, возникших на электроде при анодной поляризации, происходит лишь в незначительной степени. Следует отметить, что перенапряжение водорода на воздушноокисленном электроде значительно ниже, чем на электроде, подвергшемся анодной поляризации (хотя и несколько выше, чем на катодно-активированном электроде). Этот результат показывает, что поверхностные окислы, возникающие на железном электроде при анодной поляризации, более прочны и менее растворимы в щелочи, чем более толстые фазовые окислы, образующиеся на поверхности железа на воздухе.

Описанный эффект повышения перенапряжения водорода на железном электроде после его анодной поляризации и даже после кратковременного пребывания без тока (т. е. в условиях, когда поверхность электрода может частично окисляться) хорошо согласуется с результатами изучения перенапряжения водорода на железе в щелочных растворах при обычной температуре, согласно которым перенапряжение водорода на окисленной поверхности железа значительно выше, чем на восстановленной [4, 5].

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

Некоторые из описанных закономерностей электрохимического поведения железа наблюдаются в концентрированных растворах щелочи не только при 80°, но и при более низких температурах. Так, третий анодный процесс можно осуществить на железном электроде в интервале температур от 80° до 20°. По мере снижения температуры перенапряжение этого процесса резко повышается, однако даже при 20° он протекает при таких потенциалах, при которых заведомо невозможно выделение кислорода. Критическая плотность тока пассивации электрода относительно третьего процесса уменьшается при снижении температуры; так, например, при 20° этот процесс можно осуществить на электроде лишь при плотностях тока, не превышающих $2 \cdot 10^{-5}$ А/см².

В интервале температур от 80° до 20° при протекании первого анодного процесса наблюдается сдвиг потенциала электрода в положительную сторону при выключении перемешивания раствора, свидетельствующий о зависимости пассивации электрода от концентрации ионов железа в растворе.

На рис. 9 представлены поляризационные кривые первого анодного процесса, а также выделения водорода в 10 *N* NaOH, снятые при различных температурах (потенциалы выражены по отношению к потенциалу водородного электрода в том же растворе при той же температуре). Снижение

емпературы мало отражается на положении стационарного потенциала, днако приводит к заметному сдвигу анодных кривых в положительную торону и к уменьшению плотности тока, при которой наступает пассиация. Перенапряжение водорода также сильно возрастает при снижеии температуры; так, например, при плотности тока $1 \cdot 10^{-2}$ А/см² и при 0° перенапряжение водорода на 180 mV выше, чем при 80°, т. е. темпеатурный коэффициент перенапряжения равен 3 mV/градус.

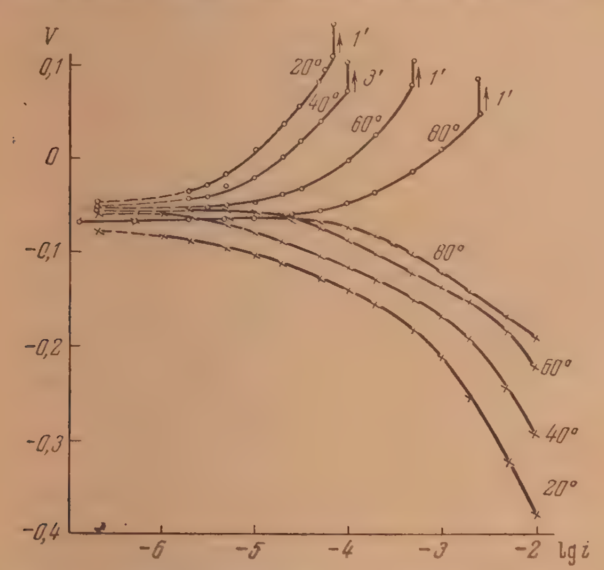


Рис. 9. Влияние температуры на первый процесс и на перенапряжение водорода

Процесс активации электрода, предварительно запассивированного тносительно первого процесса, сильно замедляется при снижении темпеатуры. Если при 80° при снижении плотности тока до $5 \cdot 10^{-6}$ А/см² такой лектрод полностью активируется за 2 мин. (рис. 5), то при 60° активация лектрода в тех же условиях наступает лишь через 40 мин.

Сильное влияние температуры на степень пассивации электрода при нодных процессах связано, повидимому, с тем, что при снижении темературы резко уменьшается растворимость пассивирующих окислов щелочи, в результате чего концентрация пассивирующих окислов на оверхности электрода при прочих равных условиях должна возрастать ри снижении температуры, что и приводит к наблюдаемому на опыте поышению перенапряжения анодных процессов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Совокупность результатов изучения электрохимического поведения келеза в горячих концентрированных растворах щелочи, изложенных в редыдущем [1] и настоящем сообщениях (пассивирующее действие ионов селеза на электрод, характер зависимости емкости электрода от потенала при первом и третьем анодных процессах, сильная зависимость скорсти третьего процесса, а также скорости выделения водорода от состояия поверхности электрода, закономерности активации пассивированого электрода и др.), свидетельствует о наличии на поверхности железого электрода в широком интервале потенциалов поверхностных кислодных соединений, возникающих в результате электрохимического заимодействия железа с ионами гидроксила, причем свойства этих поверх-

ностных соединений зависят от потенциала электрода и от концентрации ионов железа в растворе.

Ниже делается попытка на основе представления о непрерывном увеличении количества кислорода в поверхностном слое железа по мере роста потенциала электрода* дать качественное объяснение механизма пассивации электрода относительно первого процесса и анодного растворения железа в ходе третьего процесса. В отличие от фазовых кислородных соединений, которые характеризуются определенным соотношением количеств железа и кислорода, концентрация кислорода в поверхностном слое может меняться непрерывно, причем это изменение концентрации должно сопровождаться изменением электрического поля двойного слоя [7]. При первом анодном процессе, который протекает в области потенциалов, близких к 0,0 V, концентрация кислорода в поверхностном слое мала. Пассивация электрода относительно этого процесса связана с тем, что, когда в поверхностный слой входит достаточно большое количество кислорода, это приводит к уменьшению скорости процесса и переход в раствор анионов FeO_2^{--} практически прекращается. При постоянной плотности тока это резкое замедление первого процесса приводит к тому, что потенциал электрода начинает возрастать до тех пор, пока не станет возможным протекание нового анодного процесса. По мере сдвига потенциала в положительную сторону концентрация кислорода в поверхностном слое продолжает возрастать, происходит более глубокое внедрение кислорода в поверхность металла, и это создает условия для непосредственного образования и перехода в раствор кислородных соединений железа более высокой валентности. Возможно, что первой стадией нового анодного процесса является попрежнему разряд иона гидроксила, который приводит к образованию этих кислородных соединений, однако стадией, определяющей скорость всего процесса, является, повидимому, переход в раствор возникающего в поверхностном слое кислородного соединения железа.

Можно предположить, что в зависимости от количества атомов кислорода и их расположения по отношению к атомам железа в поверхностном слое металла эти атомы кислорода могут играть двойственную роль: при отрицательных потенциалах, когда концентрация атомов кислорода мала и они расположены, повидимому, в основном на внешней поверхности металла, эти атомы препятствуют протеканию первого анодного процесса; при положительных потенциалах и больших количествах кислорода, когда происходит более глубокое проникновение атомов кислорода в решетку, кислород может способствовать переходу в раствор анионов железа более высокой валентности.

Иное толкование механизма третьего анодного процесса можно дать, исходя из допущения о влиянии сдвига нулевой точки железа (т. е. потенциала, при котором поверхность металла не несет электрического заряда) в положительную сторону при окислении поверхности электрода на скорость анодного процесса. Предположим, что замедленной стадией как первого, так и третьего процесса является растворение металла с образованием ионов двухвалентного железа FeO_2^{--}. Тогда различие потенциалов, при которых протекают первый и третий процессы, может быть обусловлено тем, что в результате частичного окисления поверхности электрода при первом процессе происходит частичный сдвиг нулевой точки железа в положительную сторону**, вследствие чего меняется величина скачка потенциала в двойном электрическом слое и замедляется процесс разряда иона гидроксила. Поэтому для того чтобы электродный процесс протекал с прежней скоростью, потенциал электрода должен сместиться в поло-

* Наличие такого рода зависимости между потенциалом электрода и количеством кислорода в поверхностном слое было установлено экспериментально в случае платины и некоторых других металлов в работах школы А. Н. Фрумкина [6].

** Полный сдвиг нулевой точки, с этой точки зрения, происходит при полной пассивации.

[положи]тельную сторону. Что касается образования ионов трехвалентного [ж]елеза в ходе третьего процесса, то, с этой точки зрения, можно предположить, что они возникают на поверхности электрода из ионов FeO_2^{--} [н]епосредственно в момент образования последних, поскольку равновес[н]ый потенциал обратимого процесса $2FeO_2^{--} \rightleftarrows Fe_2O_4^{--} + 2e$ на [0],7—0,8 V отрицательнее потенциалов, при которых протекает третий [п]роцесс.

Выражаем благодарность академику А. Н. Фрумкину за ценные сове[т]ы, способствовавшие выполнению этой работы.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружен и изучен новый анодный процесс («третий процесс»), [п]ротекающий на железном электроде в концентрированных растворах ще[л]очей в широком интервале потенциалов. Доказано, что этот процесс [з]аключается в растворении металла с образованием ионов трехвалентного [ж]елеза. Показано, что протекание третьего процесса сопровождается об[р]азованием слоя окиси железа и быстрым возрастанием емкости электрода.

2. Показано, что пассивация железного электрода относительно анод[н]ых процессов имеет обратимый характер, т. е. при достаточном снижении [п]лотности тока на предварительно запассивированном электроде может [в]озобновляться протекание этих процессов.

3. Показано, что в 10 N NaOH при 80° перенапряжение водорода на [а]нодно-окисленной поверхности железа в области высоких плотностей [т]ока на 100—150 mV выше, чем на восстановленной поверхности.

4. Изучено влияние температуры на электродные процессы на желез[н]ом электроде в 10 *N* растворе NaOH.

5. Сделана попытка истолковать явления анодного растворения и пас[с]ивации железа при помощи представления о непрерывном увеличении [к]онцентрации кислорода в поверхностном слое металла по мере возра[с]тания потенциала электрода.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
2.X.1953

ЛИТЕРАТУРА

[1]. В. В. Лосев и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 28, 824, 1954.
[2]. Р. Х. Бурштейн, М. Д. Сурова, ДАН, 61, 75, 1948.
[3]. Н. А. Шумилова, Р. Х. Бурштейн, ДАН, 61, 475, 1948.
[4]. И. Платонова, С. Левина, Журн. физ. химии, 21, 331, 1947.
[5]. С. А. Розенцвейг, Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 22, 513, 1948.
[6]. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 14, 1200, 1940.
[7]. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952, стр. 49.

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ НЕКОТОРЫХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Р. Ш. Малкович и В. А. Колесова

Нами получены спектры комбинационного рассеяния следующих кремнеорганических соединений: тетраэтилсилана, н-тетрабутилсилана, н-трибутилфторсилана, метилтриаллилсилана, гексаметилдисилоксана, гексаэтилдисилоксана, триэтилсилилового эфира масляной кислоты и диметилфенилсилилового эфира уксусной кислоты*.

Спектры фотографировались на спектрографе ИСП-51 с камерой $f = 270$ мм. Ширина щели менялась от 30 до 100 μ. Возбуждающей радиацией в большинстве случаев служила ртутная линия 4358 Å, выделявшаяся насыщенным водным раствором азотистокислого натрия. Время экспозиции составляло от трех до десяти часов. Промер спектров производился интерполяцией по эталонному спектру железной дуги, все линии которого в области 4300—5200 Å были пересчитаны в шкале частот, возбужденных ртутной линией 4358Å. Оценка интенсивностей — визуальная, по почернениям линий спектра.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследованных соединений получены следующие частоты (в см$^{-1}$):

1. Тетраэтилсилан $Si(C_2H_5)_4$: 167 (3 ш), 258 (2 ш), 300 (5), 336 (1), 391 (1), 551 (10 ш), 571 (5), 640 (3 ш), 688 (0), 736 (3 ш), 923 (0), 972 (6 ш), 1004 (3 ш), 1023 (4 ш), 1231 (6 ш), 1416 (6), 1464 (8 ш), 2733 (2), 2822 (3), 2880 (12 ш), 2908 (8 ш), 2939 (3), 2958 (8 ш).

2. н-Тетрабутилсилан $(н\text{-}C_4H_9)_4Si$: 198 (2), 235 (4 ш), 264 (0 ш), 330 (0 ш), 403 (2 ш), 598 (2), 630 (3 ш), 680 (2 ш), 733 (2 ш), 755 (1 ш), 790 (2), 848 (3), 887 (6), 966 (3), 1032 (1), 1050 (6), 1083 (4), 1136 (1), 1191 (5), 1263 (0), 1285 (3), 1307 (4), 1335 (3), 1380 (1), 1410 (4), 1445 (8 ш), 1463 (2), 2656 (0 ш), 2691 (0 ш), 2731 (2), 2851 (1 ш), 2880 (15 ш), 2910 (4 ш), 2936 (8), 2961 (10 ш).

3. н-Трибутилфторсилан $(н\text{-}C_4H_9)_3SiF$: 237 (3 ш), 410 (2), 610 (3), 650 (2 ш), 746 (1), 790 (1), 835 (2), 854 (3), 888 (6), 963 (4), 1026 (1), 1048 (6), 1080 (6), 1137 (0), 1194 (5), 1289 (4), 1305 (4), 1338 (3), 1408 (4), 1446 (8 ш), 1456 (3), 2660 (0 ш), 2695 (0 ш), 2733 (2), 2850 (2 ш), 2881 (15 ш), 2910 (4 ш), 2938 (8), 2960 (10 ш).

4. Метилтриаллилсилан $(CH_3)Si(CH_2CHCH_2)_3$: 212 (2), 260 (1), 408 (3 ш), 534 (6), 595 (0), 666 (2), 705 (2), 800 (1), 830 (1), 894 (3), 934 (1), 994 (2), 1044 (0), 1155 (7 ш), 1195 (3), 1299 (10), 1395 (5), 1424 (3), 1632 (15), 2830 (0 ш), 2882 (7), 2902 (6 ш), 2920 (6 ш), 2970 (3 ш), 2999 (8), 3084 (7).

5. Гексаметилдисилоксан $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$: 178 (6 ш), 210 (2), 250 (3), 328 (0), 515 (5), 608 (0), 660 (4), 685 (4), 753 (1), 838 (2 ш), 888 (0), 1255 (2 ш), 1408 (4), 2904 (7 ш), 2959 (10 ш).

6. Гексаэтилдисилоксан $(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_3$: 168 (3 ш), 240 (1 ш), 301 (2), 500 (5), 517 (3ш), 622 (4 ш), 730 (2 ш), 973 (5), 1010 (4), 1021 (4), 1232 (5 ш), 1416 (5), 1464 (6 ш), 2736 (2), 2825 (0 ш), 2878 (12 ш), 2909 (10 ш), 2936 (5), 2959 (8 ш).

---

* Алкилсиланы и силоксаны были любезно предоставлены нам М. Г. Воронковым, эфиры — Г. И. Заворотновой, метилтриаллилсилан — Л. Л. Щуковской, которым выражаем свою признательность.

7. Триэтилсилиловый эфир масляной кислоты $(C_2H_5)_3SiOCOC_3H_7$: 165 (1), 245 (1 ш), 299 (2 ш), 344 (0), 388 (1), 420 (0 ш), 570 (7 ш), 596 (2 ш), 639 (1), 681 (1), 740 (1), 763 (1 ш), 800 (0), 840 (0), 864 (3), 894 (3), 975 (5), 1004 (3), 1018 (2 ш), 1042 (2), 1113 (2 ш), 1193 (0), 1232 (4 ш), 1300 (0), 1379 (1), 1415 (5), 1464 (7 ш), 1719 (4), 2734 (3), 2822 (2 ш), 2878 (12 ш) 2909 (8), 2935 (8), 2965 (7 ш).

8. Диметилфенилсилиловый эфир уксусной кислоты $(CH_3)_2C_6H_5 \cdot SiOCOCH_3$: 207 (3 ш), 230 (2), 262 (1), 315 (1), 368 (3 ш), 405 (2), 540 (0), 558 (1), 595 (4), 622 (3), 654 (5), 695 (1 ш), 745 (0), 794 (2 ш), 855 (0), 997 (10) 1032 (5), 1123 (3), 1157 (3), 1193 (3), 1250 (1), 1418 (1 ш), 1571 (2), 1592 (7), 1715 (3), 2840 (0), 2907 (6), 2933 (3), 2970 (4 ш), 3048 (7), 3170 (0).

Нами проведено также исследование метилэтилсиланов на спектрографе с камерой $f = 800$ мм (дисперсия 10 Å/мм в области 4500 Å). Полученные для этих соединений значения частот валентных C — H колебаний приведены в табл. 1.

Таблица 1

Частоты валентных C — H колебаний метилэтилсиланов

$(CH_3)_3Si(C_2H_5)$	$(CH_3)_2Si(C_2H_5)_2$	$(CH_3)Si(C_2H_5)_3$
—	2735 (1)	2735 (1)
2881 (8)	2874 (9)	2876 (10)
2894 (8 ш)	2888 (10 ш)	2888 (10ш)
2904 (10 ш)	2904 (8 ш)	2904 (8 ш)
2942 (4)	2939 (4)	2940 (3)
2963 (10 ш)	2958 (9 ш)	2957 (8 ш)

Обозначение: ш — широкая линия

Таким образом в спектрах всех метилэтилсиланов нами получена частота ~2940 см$^{-1}$, которую, повидимому, следует считать частотой антисимметричного колебания группы CH_2 (теоретическое значение 2922 см$^{-1}$). Эта частота не была разрешена ранее [1]. Кроме того, во всех метилэтилсиланах частота ~ 2880 см$^{-1}$, приписанная в работе [1] симметричному колебанию ν (C — H) группы CH_2, разрешена на две частоты — около 2875 и 2890 см$^{-1}$.

В спектрах исследованных алкилсиланов представляется возможным остаточно удовлетворительно расшифровать область валентных частот — H. Для симметричной и вырожденной частот валентных колебаний етильной группы расчет дает значения 2902 см$^{-1}$ и 2983 см$^{-1}$, соответственно [2]. Исходя из этого, а также учитывая тот факт, что в спектре этраметилсилана, содержащего только группы CH_3, наблюдаются лишь ве частоты ν (C — H) (2901 см$^{-1}$ и 2960 см$^{-1}$) [1, 3], мы относим частоты 2908 см$^{-1}$ и ~2960 см$^{-1}$ к симметричному и вырожденному колебаниям етильной группы.

Для валентных частот метиленной CH_2 группы теория дает значения 384 см$^{-1}$ (симметричная частота) и 2922 см$^{-1}$ (антисимметричная часота). Наблюдаемую в спектрах всех алкилсиланов частоту ~ 2880 см$^{-1}$ ы приписываем валентному симметричному колебанию группы CH_2 пользу такой интерпретации говорит следующее: в тетраметилсилане [, 3], триметилсилане [1] и триметилхлорсилане [4, 5], не содержащих рупп CH_2, эта частота отсутствует, а при переходе от тетраэтилсилана $(CH_2CH_3)_4$ с четырьмя группами CH_2 к тетрабутилсилану $Si(CH_2CH_2$ $H_2CH_3)_4$, в котором число групп CH_2 возрастает втрое, интенсивность

этой частоты значительно увеличивается. Более слабая линия вблизи 2938 см$^{-1}$ является частотою антисимметричного валентного колебания C — H группы CH_2. Возникновение прочих, более низких частот объясняется, вероятно, резонансом Ферми, для которого в области 2600—3000 см$^{-1}$ обычно складываются весьма благоприятные условия благодаря взаимодействию колебаний ν(C — H) с обертонами деформационных колебаний C — H. Частота ~ 2730 см$^{-1}$ является в известном смысле характеристичной: не изменяя своего положения в спектре, она регулярно появляется в спектрах всех соединений, у которых с атомом кремния соединено не менее двух алифатических радикалов (C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9), и где отсутствует связь Si — Hal [1, 6—10].

Сопоставление данных по спектрам исследованных нами соединений — $(C_2H_5)_4Si$, $(C_2H_5)_3Si(CH_3)$, $(C_2H_5)_2Si(CH_3)_2$, $(C_2H_5)Si(CH_3)_3$, $(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_3$, $(C_2H_5)_3SiC_2Si(C_2H_5)_3$, $(C_2H_5)_3SiOCOC_3H_7$ — и литературных данных [6—10] позволяет сделать вполне определенное истолкование системы $(C_2H_5)_nSi$. Этой системе соответствуют следующие частоты (в см$^{-1}$): 300, 973, 1010, 1230, 1415, 1463, 2735, 2820, 2880, 2908, 2937, 2960.

Частоту 300 см$^{-1}$, по нашему мнению, следует интерпретировать как частоту деформационного колебания δ (C_2H_5 — Si — C_2H_5),— соответствующая линия отсутствует в спектрах соединений, содержащих лишь одну этильную группу у атома кремния (этилтрихлорсилан, триметилэтилсилан). Приписание частоты 1230 см$^{-1}$ деформационному колебанию δ(HCSi) [10] является, пожалуй, наиболее правильным.

Частоты 973 и 1010 см$^{-1}$ относятся к валентному колебанию C — C, частоты же 1415 и 1463 см$^{-1}$ надо отождествить с деформационными H — C — H колебаниями в этильной группе.

Переход от этильных производных к бутильным влечет за собой закономерное увеличение числа линий в спектре, особенно в области выше 1000 см$^{-1}$, где лежит большинство частот внутренних колебаний группы C_4H_9. Наиболее интенсивные линии в спектрах обоих бутильных соединений группируются именно в этой области; в интервале же от 0 до 1000 см$^{-1}$ (интервал частот колебаний скелета молекулы) наблюдаются весьма слабые и размытые линии. Такое уменьшение интенсивности частот колебаний скелета молекулы имеет место при увеличении массы замещающих групп в алкилсиланах. Особенно это заметно на частоте валентного колебания Si — C (~ 550 см$^{-1}$),— соответствующая ему линия в спектрах тетраметилсилана $Si(CH_3)_4$, тетраэтилсилана $Si(C_2H_5)_4$ и других метил- и этилсиланов очень интенсивна, в спектрах же исследованных бутилсиланов она резко ослабевает. Аналогичное явление замечено нами при сопоставлении данных, полученных в работе [6], по изучению спектров алкилаллилсиланов (табл. 2).

Отметим попутно, что частота валентного колебания C — C в бутилсиланах понижена приблизительно на 10 см$^{-1}$ по сравнению с этилсила-

Таблица 2

Результаты фотометрического измерения интенсивности частоты ν(Si — C) в алкилаллилсиланах [6]

$(CH_3)_3SiAll$	$(C_2H_5)_3SiAll$	$(C_3H_7)_3SiAll$	$(C_4H_9)_3SiAll$
556 (138)	543 (115)	556 (29 ш)	564 (34 ш)

Примечания: 1. Точность определения интенсивностей 15%. 2. Интенсивности пересчитаны на одинаковое число молекул.

(ами (~ 973 $см^{-1}$ в этилсиланах, ~964 $см^{-1}$ в бутилсиланах); аналогичное явление имеет место и для нормальных парафинов [11].

В спектре диметилфенилсилилового эфира уксусной кислоты обращает на себя внимание исключительно малая интенсивность и значительная размытость частоты деформационных колебаний δ (HCH) метильной группы.

Группа C_6H_5 у кремния характеризуется частотами 997, 1032, 1123, 1193, 1592 и 3048 $см^{-1}$. Интенсивная частота 997 $см^{-1}$ отвечает полносимметричному колебанию кольца [11]. Эта частота, а также частоты 1032, 1592 и 3050 $см^{-1}$ обычно наблюдаются и в спектрах ароматических углеводородов. Частоты же 1123 и 1193 $см^{-1}$ характеризуют замещение бензольного кольца именно кремнием и относятся, вероятно, к деформационному колебанию δ(HCSi).

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены спектры комбинационного рассеяния следующих кремнеорганических соединений: н-тетрабутилсилана, н-трибутилфторсилана, метилтриаллилсилана, гексаэтилдисилоксана, триэтилсилилового эфира масляной кислоты и диметилфенилсилилового эфира уксусной кислоты.
2. Интерпретированы частоты алкилсиланов в области 2600—3000 $см^{-1}$.
3. Интенсивность частоты валентного полносимметричного колебания Si — C в алкилсиланах уменьшается при увеличении массы замещающих групп.

Академия наук СССР
Институт химии силикатов
Ленинград

Поступила
24.X.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Колесова, Э. В. Кухарская, Д. Н. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 294, 1953.
2. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, Гостехтеоретиздат, 1949.
3. D. H. Rank, E. R. Bordner, Journ. Chem. Phys., 3, 248, 1935.
4. J. Duchesne, Journ. Chem. Phys., 16, 1006, 1948.
5. J. Goubeau, H. Siebert, M. Winterwerb, Zs. anorg. Chem., 259, 240, 1949.
6. Ю. П. Егоров, П. А. Бажулин, ДАН, 88, 647, 1953.
7. T. Anderson, Journ. Chem. Phys., 4, 161, 1936.
8. H. Murata, R. Okawara, T. Watase, Journ. Chem. Phys., 18, 1308, 1950.
9. J. Goubeau, H. Siebert, Zs. anorg. Chem., 261, 63, 1950.
10. C. W. Young, P. C. Servais, C. C. Currie, M. J. Hunter, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 3758, 1948.
11. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИИЛ, М., 1952.

СКОРОСТИ ЗВУКА В ЖИДКОСТЯХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ

Б. Б. Кудрявцев

Ультраакустические измерения в жидкостях широко применяются для изучения свойств последних [1—3]. Измерения скорости распространения и коэффициента поглощения ультразвука при разных частотах, температурах и давлениях позволяют выяснить многие вопросы теории жидкого состояния, связанные со структурой жидкостей [4], характером молекулярных движений и молекулярных взаимодействий [5], кинетикой процессов, происходящих в жидкости [6], и т. д.

До сих пор, однако, оставалось без внимания одно из возможных направлений в использовании ультразвуковых измерений при исследовании природы и свойств жидкостей.

Как известно [2], для скорости звука a гидродинамика приводит к выражению

$$a^2 = \frac{1}{\beta\rho}, \tag{1}$$

где ρ — плотность жидкости и β — коэффициент адиабатической сжимаемости. С другой стороны, термодинамика позволяет определить коэффициент адиабатического сжатия β, если известна зависимость внутренней энергии U от молекулярного объема v:

$$\beta^{-1} = v\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}. \tag{2}$$

Комбинируя уравнения (1) и (2), получим

$$a^2 = \frac{v^2}{M}\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}, \tag{3}$$

где M — молекулярный вес.

Для того чтобы рассчитать скорость звука, пользуясь уравнением (3), необходимо знать зависимость внутренней энергии жидкости U от молекулярного объема v. Мы не располагаем подобным выражением, которое было бы теоретически обосновано и в то же время пригодно для практического использования. Обычно прибегают к приближенно верным зависимостям, содержащим эмпирически определяемые постоянные. Возможен, однако, иной путь использования приведенной выше закономерности. Перепишем уравнение (3) в форме

$$M\frac{a^2}{v^2} = \left[\frac{\partial^2 U}{\partial v_2}\right]_s.$$

Замечая, что

$$\left[\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}\right]_s = -\gamma\left[\frac{\partial P}{\partial v}\right]_T, \tag{4}$$

где p — общее давление в системе, можно написать для изотермического процесса

$$M \frac{a^2}{\gamma v^2} dv = - dp.$$

Интегрируя в пределах от v_1 до v_2, получим

$$\int_{v_1}^{v_2} M \frac{a^2}{\gamma v^2} dv = p_1 - p_2. \quad (5)$$

Общее давление p в жидкости можно представить как сумму внутреннего давления p_i, обусловленного молекулярным взаимодействием и зависящего только от объема жидкости, но не от ее температуры, и внешнего давления p_a, зависящего от температуры; таким образом:

$$\int_{v_1}^{v_2} M \frac{a^2}{\gamma v^2} dv = (p_{i1} - p_{i2}) + (p_{a1} - p_{a2}). \quad (6)$$

Проинтегрировать выражение, стоящее слева, невозможно, поскольку неизвестна зависимость скорости звука a от молекулярного объема жидкости v. Однако можно графически вычислить значение этого интеграла, если имеются опытные данные о скоростях ультразвука при разных удельных объемах жидкости.

Практически для решения подобного рода задачи можно воспользоваться данными о скоростях звука при разных температурах, произведя несложный пересчет и заменив температуры соответствующими им объемами. Это допустимо, несмотря на то, что уравнение (6) подразумевает изотермические изменения объема жидкости и соответствующие им скорости звука. Действительно, в правой части уравнения (6) от температуры зависит только двучлен $(p_{a1} - p_{a2})$, который при изменении температуры жидкости от точки кристаллизации до критической составит всего несколько десятков атмосфер, в то время как первый двучлен $(p_{i1} - p_{i2})$ будет измеряться величиной порядка нескольких тысяч атмосфер. Если, исходя из какого-то состояния жидкости, характеризуемого объемом v_1, перейти в состояние, характеризуемое объемом v_2, один раз в результате изотермического расширения, а другой раз в результате нагрева, то конечные состояния будут различаться только температурой и, следовательно, величиной внешнего давления. Внутреннее давление, которое является функцией только объема, в обоих случаях будет оставаться неизменным. Для того чтобы лишний раз убедиться в том, что основное значение для определения скорости звука имеет плотность жидкости, можно сравнить между собою скорости звука в жидкости при одной и той же плотности, но разных температурах и соответственно внешних давлениях. Подобное сравнение для н-гептана изображено на рис. 1. Как легко убедиться, при изменении молекулярного объема $\Delta v = 3$ см³, соответствующем изменению температуры $\Delta t = 30°$, расхождение в значении скоростей составляет всего 3,5%.

Исходя из этих соображений, были графически вычислены определенные интегралы, соответствующие интервалам $\Delta t = 20°$ для ряда жидкостей вдоль линии равновесия жидкости с паром, начиная от комнатной температуры вплоть до критической, принимая условно $\gamma = 1$.

Суммируя полученные интегралы и принимая, в согласии с теорией Ван-дер-Ваальса, внутреннее давление при критической температуре равным $3p_k$, были определены внутренние давления в изученных жидкостях

при разных температурах вплоть до критической. Результат этих расчетов для н-гептана, пропилацетата и бензола представлен на рис. 2, а для метилового и этилового спиртов — на рис. 3. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что кривые для этилового и метилового спиртов практически совпадают. При 20° С внутреннее давление в исследованных жидкостях, согласно расчету при $\gamma = 1$, будет иметь следующие значения:

Таблица 1

	дин/см²·10⁹
Гептан	1,53
Бензол	2,46
Пропилацетат	2,16
Метиловый спирт	2,31
Этиловый спирт	2,32

Найденные значения внутреннего давления можно использовать для обратного нахождения отношения теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме. В самом деле,

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{c_p}{c_p - \int\limits_{v_1}^{v_2} p\,dv},$$

где $v_2 - v_1$ — увеличение объема при нагревании 1 моля жидкости на 1° С. Пользуясь данными о внутреннем давлении в жидкостях, можно вычислить величину $\int\limits_{v_1}^{v_2} p\,dv$ и рассчитать отношение c_p/c_v. В табл. 2 приведены результаты подобного расчета и сопоставлены с данными, полученными сравнением акустических и статических измерений сжимаемости (7) (см. табл. 2).

Таблица 2

Вещество	c_p/c_v	c_p/c_v из стат. изм.
Бензол	1,25	1,45
н-Гептан	1,16	—
Этиловый спирт	1,15	1,22
Метиловый спирт	1,15	1,19
Пропилацетат	1,16	—

Результаты сравнения свидетельствуют о том, что экспериментально найденная величина теплоемкости при постоянном давлении c_p включает не только работу, затрачиваемую на преодоление внутреннего и внешнего давлений. Можно предположить, что некоторая часть тепла затрачивается на разрушение сиботактических группировок, существующих в жидкости.

На основании данных, относящихся к различным температурам, можно вычислить изменение с температурой отношения c_p/c_v.

Если воспользоваться уравнением ван-дер-Ваальса, распространив применимость его и на случай жидкого состояния, то можно уравнение (6) записать в виде:

$$\int\limits_{v_1}^{v_2} M\frac{a^2}{\gamma v^2}dv \doteq \left(\frac{a_{\text{вдВ}}}{v_1^2} - \frac{a_{\text{вдВ}}}{v_2^2}\right) + (p_{a1} - p_{a2}), \tag{7}$$

и, пренебрегая величиной внешнего давления по сравнению с внутренним, написать

$$a_{\text{вдВ}} = \frac{\int\limits_{v_1}^{v_2} M\frac{a^2}{\gamma v^2}\,dv}{\left(\frac{1}{v_1^2} - \frac{1}{v_2^2}\right)}. \tag{8}$$

При помощи этого соотношения можно вычислить на основании акустических измерений постоянные $a_{вдВ}$ в уравнении ван-дер-Ваальса для различных жидкостей. На рис. 4 результаты подобного расчета сопоставлены с величинами, вычисленными на основании данных о критических параметрах соответствующих веществ. Вдоль оси абсцисс отложены та-

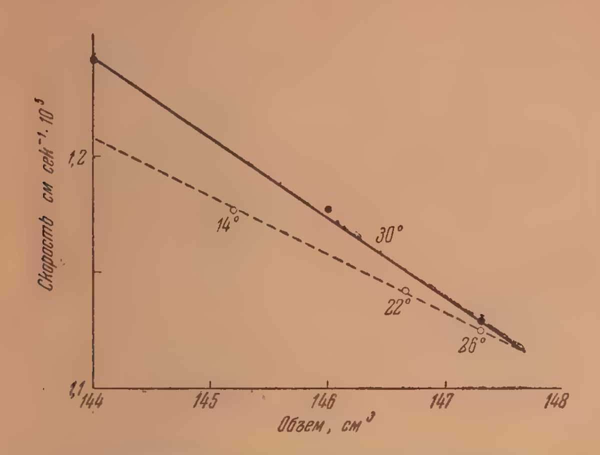


Рис. 1. Изменение скорости звука в н-гептане при изотермических ● и изобарических ○ изменениях объема

бличные значения постоянной ван-дер-Ваальса $a_{вдВ}$ [7], а вдоль оси ординат — вычисленные из акустических измерений. Некоторые отклонения от линейной зависимости, вероятно, вызваны тем, что сравнение произ-

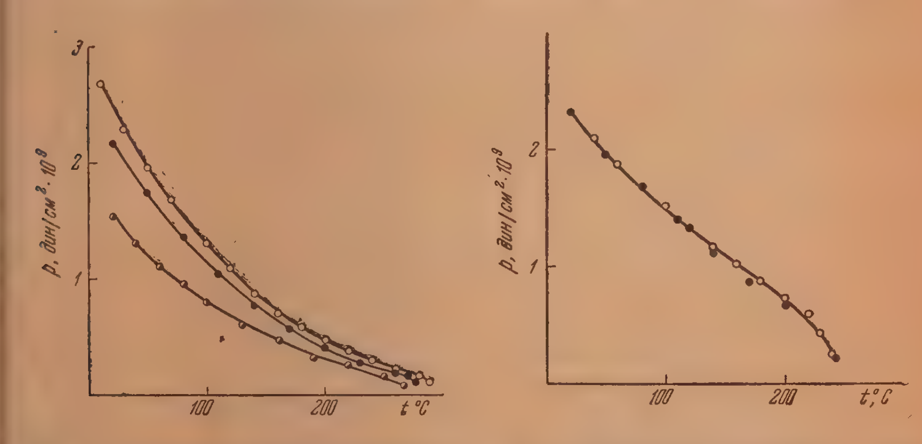


Рис. 2. Изменение внутреннего давления в бензоле (○), пропилацетате (●) и н-гептане (◐) при изменении температуры

Рис. 3. Изменение внутреннего давления в этиловом (●) и метиловом (○) спиртах

водится не при соответственных состояниях, т. е. в физически различных условиях.

Если обратиться к абсолютной величине постоянной $a_{вдВ}$, то, пользуясь акустическими данными, мы получим для бензола при 20° С $a_{вдВ} = 61 \cdot 10^{12}$ дин·см⁴, в то время как использование критических дан-

ных приводит к величине почти на порядок меньшей, а именно $a_{вдВ} = 9{,}5 \cdot 10^{12}$ дин·см⁴. Интересно, что, воспользовавшись в качестве приближенного уравнения состояния жидкости уравнением:

$$\frac{a_{вдВ}}{v^2}(v - b) = RT, \tag{9}$$

и приняв поправку $b = v_k/3$, мы найдем после подстановки величины молекулярного объема бензола при 20° С значение постоянной $a_{вдВ} = 62 \cdot 10^{12}$ дин·см⁴, т. е. очень близкое к вычисленному из акустических данных.

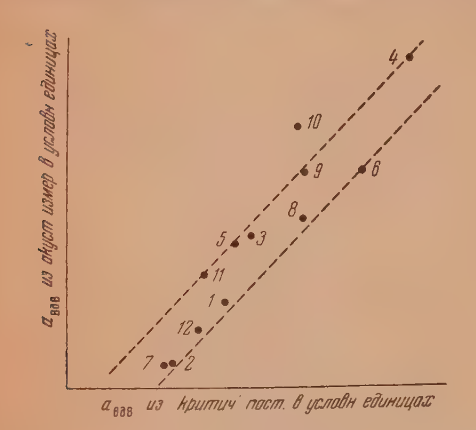


Рис. 4. Значения постоянной ван-дер-Ваальса *a*, вычисленные из акустических данных для: *1* — $(C_2H_5)_2O$, *2* — C_2H_5OH, *3* — CCl_4, *4* — C_8H_{18}, *5* — C_6H_6, *6* — C_7H_{16}, *7* — CH_3OH, *8* — $CH_3COOC_3H_7$, *9* — C_6H_5Cl, *10* — C_6H_5Br, *11* — $CHCl_3$, *12* — $C_2H_4Cl_2$,

Если подсчитать, пользуясь уравнением (8), величину $a_{вдВ}$ для бензола, соответствующую различным температурам, мы не получим постоянной величины. На рис. 5 сплошной кривой изображено изменение величины $a_{вдВ}$ при изменении температуры, рассчитанное на основании уравнения (9), а пунктирной кривой — изменение той же величины, рассчитанной из акустических данных. Расхождение этих кривых, так же как и изменение величины $a_{вдВ}$ с температурой, объясняется, вероятно, тем, что внутреннее давление в жидкости нельзя передавать выражением $a^{вдВ}/v^2$, вместо которого следует использовать более сложную зависимость. Попытки подобной замены неоднократно предпринимались. Так, например, рассчитанное значение $a_{вдВ}$ делается более постоянным, если увеличить степень, в которую входит объем, стоящий в знаменателе.

Все сказанное выше позволяет предложить новое применение ультразвуковых измерений при изучении физико-химических свойств жидкостей. Действительно, постоянная $a_{вдВ}$ в уравнении ван-дер-Ваальса характеризует интенсивность молекулярных взаимодействий, так что, определяя ее из акустических измерений, мы получаем возможность сравнивать молекулярные взаимодействия в различных жидкостях, определять изменение интенсивности взаимодействия при изменении температуры, давления и т. п. В жидких смесях подобные измерения позволят оценить молекулярные взаимодействия между молекулами с различными химическими свойствами, выяснить влияние структуры на интенсивность молекулярных взаимодействий и т. п.

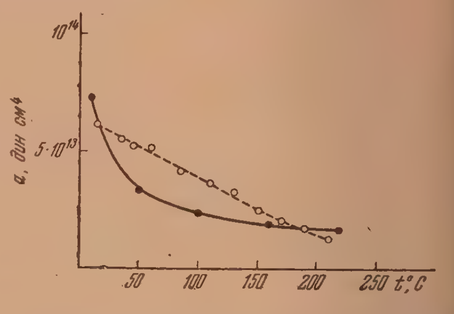


Рис. 5. Значения постоянной ван-дер-Ваальса *a* для бензола, вычисленные из акустических данных (○) и на основании уравнения состояния (●)

Указанное использование акустических измерений несомненно может способствовать выяснению природы жидкостей и построению молекулярно-кинетической теории жидкого состояния.

ВЫВОДЫ

1. Скорость звука в жидкостях в основном определяется потенциальным взаимодействием молекул.

2. Измеряя зависимость между скоростью звука и молекулярным объемом жидкости при постоянной температуре, можно определить внутреннее давление жидкости. Приближенно те же вычисления можно произвести, если известны зависимость скорости звука и плотности жидкости от температуры.

3. Акустические измерения в жидкостях можно использовать для вычисления постоянной a в уравнении ван-дер-Ваальса и зависимости этой величины от температуры

Поступила
31.X.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Михайлов, Распространение ультразвуковых волн в жидкостях, ГТТИ 1949, М.-Л.
2. Б. Б. Кудрявцев, Применение ультраакустических методов в практике физико-химических исследований, ГТТИ, 1952, М.-Л.
3. L. Bergmann, Der Ultraschall, Zürich, 1949.
4. И. Г. Михайлов и Ю. П. Сырников, Вестн. Ленингр. ун-та, № 2, 81, 1953.
5. F. Danusso, E. Fadigati, Atti Accad. naz. Lincei Rend. cl. sci. fis., mat. e natur., **14**, 81, 1953.
6. M. Eigen, G. Kurtz, K. Tamm, Zs. Elektrochem., **57**, 103, 1953.
7. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen. 1923—1936.

ДВУХМЕРНЫЙ МЕТОД ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ СДУВАНИЯ ТОНКОГО СЛОЯ

Э. А. Разумовская и М. М. Кусаков

Измерения вязкости при данной температуре требуют термостатирования прибора, что связано с затратой времени для достижения и поддержания постоянства температуры. Для измерения вязкости в широком интервале температур необходимо применять не менее двух термостатов.

В настоящей статье описан метод, основанный на сдувании тонкого слоя масла в узкой плоскопараллельной щели, позволяющий получать кривую, выражающую температурную зависимость текучести (т. е. величины, обратной вязкости) не в результате нескольких измерений при разных температурах, а в результате одного опыта, реализованного таким образом, что сразу получается непрерывная кривая в определенном температурном интервале [1, 2]. Этот метод может быть назван двухмерным методом, так как в результате одного опыта получается не одна точка, а непрерывная кривая.

Преимущество двухмерных методов перед обычными одномерными заключается прежде всего в экономии времени, затрачиваемого на измерения, так как эти методы не требуют термостатирования. Достоинством методов и, в частности, метода, описанного в этой статье, является тождественность начальных условий, при которых определяется текучесть одного и того же образца масла при разных температурах. Другим важным достоинством описываемого метода является то, что для измерений требуется малое количество масла. Эти отличия позволяют считать, что описываемый метод может быть использован в качестве экспресс-метода для оценки степени пологости температурной кривой вязкости смазочных масел.

В методе сдувания тонкого слоя жидкости, предложенном в 1946 г. Б. В. Дерягиным [3] и впоследствии развитом в работах Б. В. Дерягина, М. М. Кусакова [4] и других [5, 6], течение вязкой жидкости (смазочного масла) осуществляется в весьма тонком слое и поддерживается тангенциальной силой, приложенной к поверхности слоя и создаваемой струей воздуха, продуваемого через узкую плоскопараллельную щель, на плоскую стенку которой нанесен тонкий слой жидкости.

После такого сдувания слой масла делается настолько тонким, что в отраженном свете наблюдается интерференционная картина линий равной толщины (окрашенных в белом свете и светлых и темных в монохроматическом свете). По положению и форме этих интерференционных линий оказывается возможным рассчитать вязкость и другие механические свойства масла.

Отличительными особенностями метода сдувания тонкого слоя являются: 1) небольшое количество жидкости, необходимое для измерений; 2) быстрота измерений; 3) наглядность получаемых результатов; 4) возможность использования метода для решения двухмерных задач.

Воздушный поток в щели осуществляется при таких числах Рейнольдса, при которых соблюдаются условия ламинарности. Сдувание в узкой щели осуществляется таким образом, что присутствие смачиваю-

щего слоя жидкости весьма малой толщины не вызывает неравномерности воздушного потока, которая приводила бы к непостоянству тангенциального усилия. Если выполнены эти условия, то можно считать [3], что с достаточной точностью среднее тангенциальное усилие F может быть определено из соотношения

$$F = b\frac{\Delta p}{\Delta l}, \qquad (1)$$

в котором b представляет собой половину высоты щели, а $\frac{\Delta p}{\Delta l}$ — градиент давления в направлении сдувания.

Если осуществлять сдувание тонкого слоя жидкости в узкой плоскопараллельной щели при постоянной температуре, то при наблюдении в отраженном свете интерференционная картина представляется в виде системы полос, параллельных периметру смачивания.

Для измерения объемной вязкости по методу сдувания тонкого слоя можно пользоваться соотношением [3]

$$\eta = \frac{1}{2} b \frac{\Delta p}{\Delta l} \frac{(m-n)\lambda\tau}{(x_m - x_n)\, n_\lambda}, \qquad (2)$$

в котором x_m и x_n — смещения интерференционных полос с номерами m и n, n_λ — коэффициент преломления масла для света длины волны λ, τ — время сдувания.

Ввиду того, что это соотношение содержит величины, непосредственно измеряемые из опыта, метод сдувания тонкого слоя можно считать абсолютным методом. Этот метод позволяет в результате одного опыта получить кривые, характеризующие реологические свойства смазочных масел [3, 4].

Используя метод сдувания тонкого слоя в узкой плоскопараллельной щели, можно получить температурную кривую текучести (величины, обратной динамической вязкости) в результате одного опыта. Для этого на пластинке необходимо создать температурное поле таким образом, чтобы градиент температуры был бы перпендикулярен к направлению сдувания.

При наличии некоторого распределения температуры на поверхности пластинок в тех местах пластинок, где температура выше, а следовательно, текучесть в слое масла больше, под действием сдувающего усилия потока воздуха толщина слоя уменьшается, и интерференционные линии сместятся.

Ввиду того что распределение температуры на поверхности пластинок носит непрерывный характер, интерференционные линии при своем искривлении также будут оставаться непрерывными.

При наличии линейного распределения температуры на поверхности пластинок любая из интерференционных линий, полученных после сдувания тонкого слоя жидкости, будет в определенном масштабе представлять собой кривую, выражающую зависимость текучести от температуры.

Если изготовить узкую плоскопараллельную щель, образованную двумя пластинками, тщательно отполированными на плоскость из материала с плохой теплопроводностью (например, из свинцового стекла), то на поверхности пластинок нетрудно создать градиент температуры, перпендикулярный к направлению сдувания. Для этого к узким граням щели плотно прижимается с одной стороны нагреватель, а с другой — охладитель. Такое устройство позволяет осуществлять температурный градиент на поверхности пластинок, на которые путем слива наносится тонкий слой масла.

Преимущество этого метода создания температурного поля состоит в том, что отпадает необходимость в термостатировании прибора, так как

на поверхности пластинок реализуется «набор» всех температур, обеспечивающих двухмерность метода.

Если сдувание производится при постоянной температуре, то тонкий слой масла после сдувания принимает форму узкого клина, ребро которого совпадает с первоначальным периметром смачивания.

Если же сдувание производится при наличии градиента температуры, перпендикулярного к направлению сдувания, то после сдувания поверхность слоя принимает сложную форму (оставаясь, однако, линейчатой).

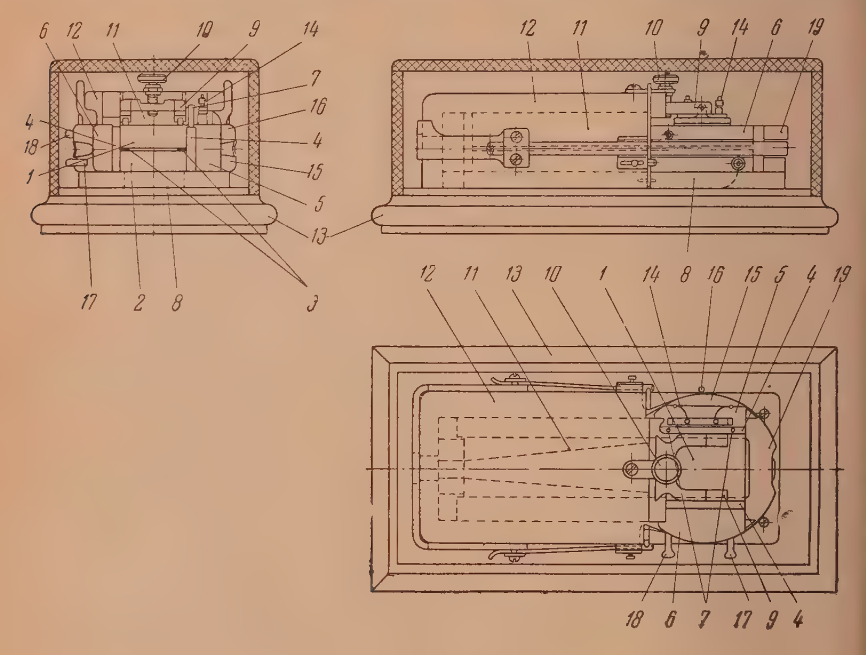


Рис. 1. Схема термореометра

Для осуществления «температурного сдувания» был разработан прибор — термореометр, т. е. измеритель текучести.

Термореометр представляет собой прибор для измерения текучести или обратной величины, т. е. динамической вязкости смазочных масел при разных температурах. В результате одного непродолжительного опыта получается непрерывная кривая, выражающая зависимость текучести масла от температуры. Прибор может быть использован для измерения нормальной вязкости приблизительно от 0,1 до 100 пуаз в интервале температур от — 10 до +90°C. Точность измерений вязкости в среднем может быть оценена в 2—3%.

Основной частью всей установки является термореометр (рис.1), при помощи которого осуществляется сдувание тонкого слоя масла. Главной его частью является узкая плоскопараллельная щель, образованная двумя пластинками *1* и *2* из свинцового стекла с высоким коэффициентом преломления. Грани пластинок, образующие щель, тщательно отполированы на плоскость. На полированной поверхности пластинок из свинцового стекла нанесены две тонкие риски, расстояние B между которыми точно известно. Боковые грани щели образованы тонкими стальными прокладками *3* (толщиной $2b = 0{,}025$ см), вделанными в массивные медные блоки *4* прямоугольной формы, к которым плотно прижаты нагреватель *5* и охладитель *6*. В одной из стальных прокладок на расстоянии 0,5 и 1,0 см от концов сделаны узкие прорези, соединенные с патрубками *7*, которые могут быть присоединены к U-образному манометру для измерения разности давлений между началом и концом щели. Пластинки *1* и *2* вместе со стальными прокладками *3* и массивными медными блоками *4* прижимаются к стеклянному основанию *8* при помощи зажимного приспособления *9*, перемещающегося вверх и вниз вращением винта *10*. Щель, образованная стеклянными пластинками *1* и *2* и стальными проклад-

ли 3, плотно прижимается к стеклянному соплу *11*, имеющему также узкую щель с поречным сечением в форме прямоугольника таких же размеров, как и основная щель. ругого конца щель переходит в трубку с круглым поперечным сечением, в которую воздуходувки подается воздух. Плотный контакт основной щели вместе с массивными дными блоками, нагревателем и охладителем со щелью в сопле осуществляется при мощи резинового жгута, с металлической скобой. Между резиновым жгутом и пла- нками *1* и *2* из свинцового стекла помещается «сухарик» *19* из талькохлорида. Сопло помещается в прозрачном футляре *12* из плексиглаза, на котором укреплено зажим- приспособление *9* и приспособление для на- ивания петли из резинового жгута. Весь при- расположен на текстолитовой подставке *13* в нерабочем состоянии закрывается прозрач- крышкой из плексиглаза. Нагреватель *5* дставляет собой медный прямоугольный па- лелепипед, внутри которого вделана нихро- зая обмотка. Напряжение подается на клем- *14*. Нагреватель питается от сети в 110 V. аружной стороны нагреватель снабжен пла- нкой *15* из талькохлорида, в которой сделано убление *16* для резервуара ртутного тер- метра, применяемого при грубой оценке тем- атуры нагревателя.

Охладитель *6* представляет собой массивное дное тело, внутри которого имеются каналы протекания охладительной жидкости, втека- щей в патрубок *17* и вытекающей через второй рубок *18*. Для циркуляции жидкости через адитель применяется обычный лабораторный мостат с циркулирующим устройством (ульт- ермостат). В случае отсутствия ультратермо- та охлаждение может быть достигнуто при мощи изогнутой медной пластины (прилагаемой к прибору), укрепляемой на осно- ии термореометра и погружаемой в цилиндрический сосуд Дьюара с охлаждаю- й средой.

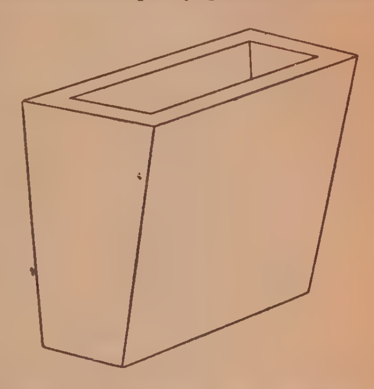


Рис. 2. Кюветка для нанесения тонкого слоя масла на стеклянную пластинку

Струя воздуха может быть получена при помощи любой воздуходувки или нагне- ющего насоса, способного создать давление порядка 650 мм водяного столба. Между духодувкой и термореометром должна быть включена буферная емкость (около 30 л) теклянный змеевик для очистки струи воздуха от пыли.

Для нанесения тонкого слоя масла на пластинки термореометра применяются две клянные кюветки, схематически изображенные на рис. 2.

Для фотографирования интерференционной картины, получаемой при сдувании кого слоя масла при помощи термореометра, сконструирована специальная установ- состоящая из следующих основных частей (рис. 3): собственно фотокамеры *1*, осве- теля с оптической системой *2*, светофильтром *3*, опак-иллюминатора *4*, столика *5* установки пластинки *6* и футляра *7*. В качестве осветителя применяется ртутно- рцевая лампа *8*.

Нанесение тонкого слоя масла на пластинки термореометра производится сле- ющим образом. Исследуемое масло, предварительно профильтрованное для удаления анических примесей, наливается в одну из кюветок (рис. 2) до метки. В другую ветку наливается эталонное масло, для которого температурная зависимость вяз- сти заранее известна из измерений при помощи капиллярного вискозиметра.

Пластинки из свинцового стекла, тщательно промытые, осторожно погружаются в ветки в вертикальном положении до дна так, чтобы их полированная грань была бы ащена в сторону наклонной стенки кюветки, а риски, нанесенные на полированные ни, были бы наверху. При этом нужно следить за тем, чтобы периметр смачивания дставлял собою прямую линию. Затем пластинки осторожно вынимаются из кювет станавливаются на фильтровальной бумаге в вертикальном положении для того, бы излишек масла мог бы стечь. При нанесении тонкого слоя масла необходимо дить за тем, чтобы пыль из воздуха не попадала ни на пластинки, ни в кюветки с лом.

Если исследуемый образец масла имеется в малом количестве (несколько капель), анесение тонкого слоя производится при помощи стеклянной палочки с оплавленным цом. При этом особенно тщательно нужно следить за тем, чтобы периметр смачи- ия представлял собою прямую линию, параллельную краю пластинки.

Прибор может быть использован либо для быстрого качественного внения степени пологости температурной кривой текучести двух образ- масел (качественный метод), либо для получения количественной тем- атурной кривой вязкости исследуемого масла (количественный метод). Следует указать, что при выборе эталонного масла нужно выбирать ло, близкое по уровню вязкости к исследуемому маслу.

Качественный метод

В тех случаях, когда нужно произвести качественное сравнение температурных кривых текучести двух образцов масел: эталонного и исследуемого,— это сравнение осуществляется путем визуального сопоставления двух интерференционных картин, полученных при одновременном сдувании обоих масел. Сопоставление интерференционных картин,

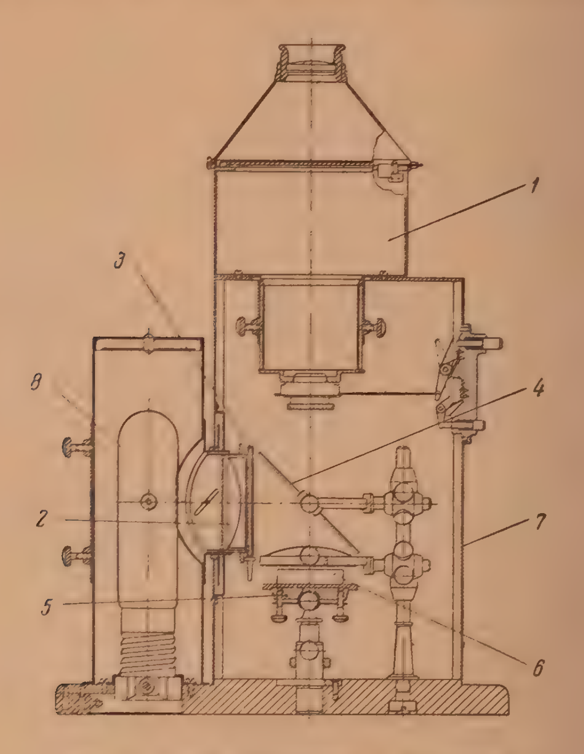


Рис. 3. Схема фотокамеры с осветителем

полученных после сдувания, производится следующим образом: сравнивается степень пологости двух темных или светлых интерференционных линий, имеющих один и тот же номер для эталонного и исследуемого масла. Какие именно линии сравнивать — безразлично, нужно только, чтобы сравниваемые линии имели одинаковый номер.

Таким образом при качественной оценке степени пологости температурных кривых текучести фотографирование интерференционных картин может не производиться. Фотографирование целесообразно лишь в том случае, когда впоследствии может возникнуть необходимость в получении количественной температурной кривой вязкости.

В качестве примеров применения этого метода на рис. 4 и на рис. 5 представлены фотографии интерференционных картин, полученных при одновременном сдувании веретенного масла (рис. 4) и масла МЗС (рис. 5) при наличии градиента температуры, перпендикулярного к направлению сдувания. Интерференционные линии представляют собой температурные кривые текучести в определенном масштабе, который может быть определен с учетом распределения температуры на поверхности стеклянных пластинок.



Рис. 4. Фотография интерференционной картины, полученной при «температурном сдувании» веретенного масла

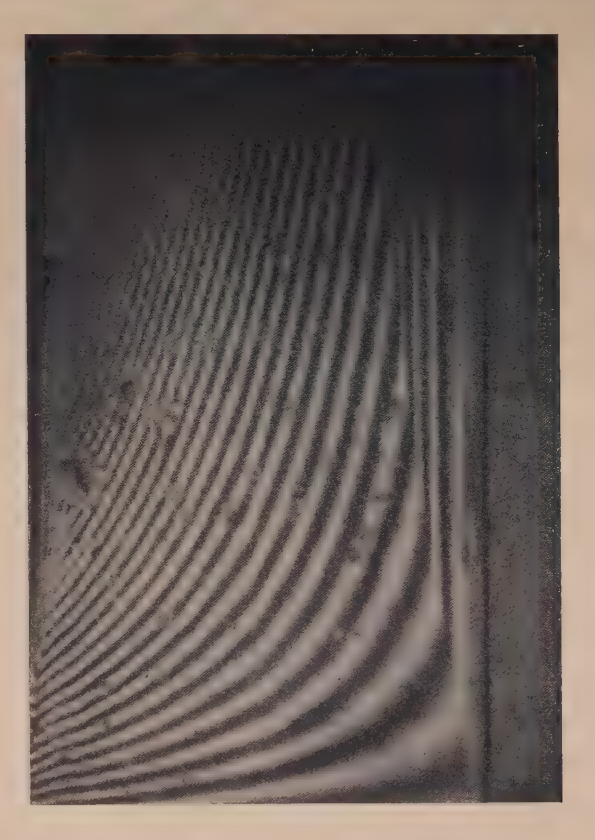


Рис. 5. Фотография интерференционной картины, полученной при «температурном сдувании» масла МЗС

Количественный метод

В тех случаях, когда нужно получить количественную температурную ривую вязкости, следует сфотографировать обе интерференционные картины для эталонного и для исследуемого масла. Фотографирование производится при помощи фотокамеры, описанной выше.

Методика обработки результатов измерений состоит в следующем: негатив с изображением интерференционных картин для эталонного и исследуемого масел поочередно совмещается с сеткой на стекле рилагаемой к прибору) для определения ены деления сетки K_1 и K_2 для эталонного (1) и для исследуемого (2) масел. ена деления шкалы K представляет обой отношение

$$K = \frac{B}{A}, \tag{3}$$

е A — расстояние между двумя метками а поверхности стеклянной пластинки а негативе, измеренное в делениях сетки, B — расстояние в сантиметрах между вумя метками на стеклянной пластинке ля данного прибора каждая из двух ластинок из свинцового стекла имеет постоянное значение B).

Для того чтобы получить температурую кривую вязкости исследуемого масла, начала следует выяснить распределение емпературы на поверхности пластинок снимку для эталонного масла, для оторого температурная кривая вязкости $= f(t)$ заранее известна.

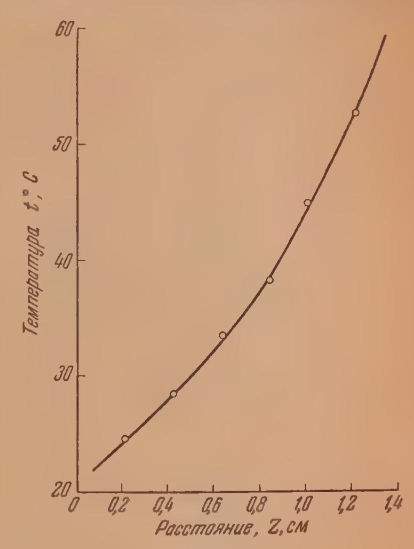


Рис. 6. Распределение температуры на поверхности пластинки в опыте с веретенным маслом и маслом МЗС

Распределение температуры на поверхости пластинок выясняется следующим бразом: при помощи сетки по негативу ля эталонного масла измеряются вертиальные расстояния (в направлении сдувания x) $x_m - x_n$ в делениях сетки для вух интерференционных полос с номерами m и n для каждого деления сетки горизонтальном направлении z. По этим измерениям для каждого значения z ычисляются значения вязкости η_0 эталонного масла из соотношения

$$\eta_0 = \frac{1}{2}\, b\, \frac{\Delta p}{\Delta l}\, \frac{(m-n)\,\lambda\tau}{(x_m - x_n)_0 K_1 n_{0\lambda}}, \tag{4}$$

е все обозначения имеют прежний смысл (см. стр. 397).

По этим измерениям строится график $\eta_0 = f(z)$. По графикам $\eta_0 = f(z)$ и $\eta_0 = f(t)$ троится график $t = f(z)$, выражающий распределение температуры на поверхности ластинок. Однако для этого построение графика $\eta_0 = f(z)$ необязательно, так как рафик распределения температуры $t = f(z)$ может быть построен по отдельным начениям η_0, вычисленным по формуле (4) для разных значений z.

Вязкость исследуемого масла вычисляется для интерференционных линий с теми е номерами m и n, что и для эталонного масла по формуле

$$\eta = \eta_0\, \frac{K_1 (x_m - x_n)_0 n_{0\lambda}}{K_2 (x_m - x_n)\, n_\lambda}, \tag{5}$$

е разность $x_m - x_n$ отсчитывается в делениях вертикальной шкалы сетки. При остроении графика $\eta = f(t)$ температура t определяется по графику $t = f(z)$. Значения z в делениях горизонтальной шкалы сетки для исследуемого масла должны оответствовать значениям z в тех же делениях для эталонного масла, т. е. должны ыть отнесены к одной и той же температуре.

В виде примера на рис. 6 приведен график, выражающий распределение емпературы на стеклянной пластинке для опыта, к которому относятся

снимки на рис. 4 (веретенное масло) и на рис. 5 (масло МЗС). Эталонны маслом в этом опыте служило масло МЗС. На рис. 7 изображен график выражающий зависимость текучести веретенного масла от температуры Сравнение результатов измерений вязкости этого образца веретенного масла при разных температурах по методу сдувания тонкого слоя и обыч

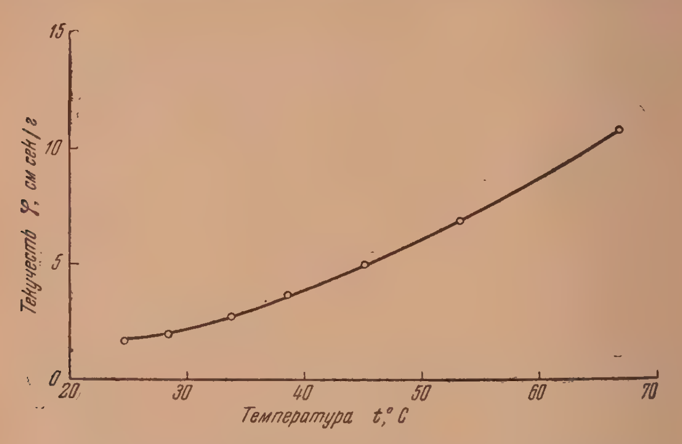


Рис. 7. Зависимость текучести веретенного масла от температуры (из опыта с «температурным сдуванием»)

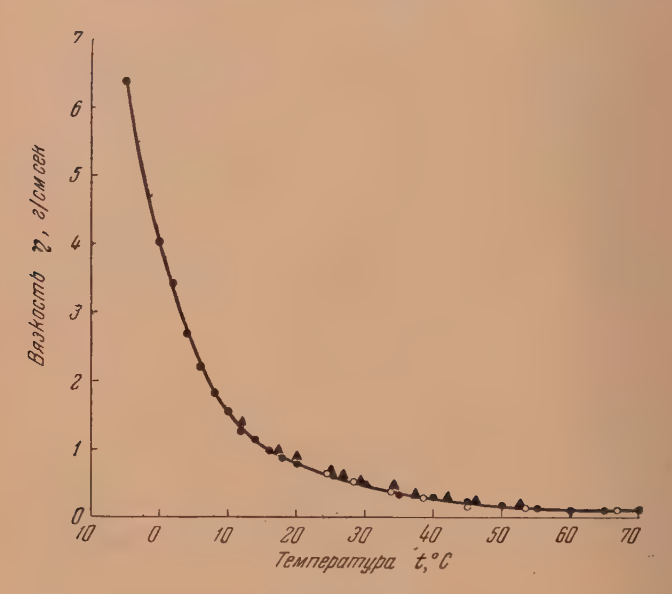


Рис. 8. Сравнение результатов измерений вязкости веретенного масла, полученных двумя методами: ● — капиллярный метод; ○ — метод сдувания тонкого слоя (опыт 1); ▲ — капиллярный метод сдувания тонкого слоя (опыт 2)

ным капиллярным методом приведено на рис. 8 в виде графика, выражаю щего зависимость вязкости от температуры. Как видно из этого графика результаты измерений вязкости двумя различными методами удовлетворительно совпадают между собой.

Многочисленные измерения, выполненные для различных масел, показали, что результаты, полученные по методу сдувания тонкого слоя пр

наличии градиента температуры, перпендикулярного к направлению сдувания, с удовлетворительной для практических целей точностью совпадают с результатами, полученными капиллярным методом. Важно отметить, что это совпадение имеет место для масел с различным уровнем вязкости и при разных температурах.

Точность расчета значений вязкости по интерференционной картине может быть значительно повышена, если измерять расстояния между интерференционными полосами по микрофотограмме. Однако для практических целей в пользовании микрофотометром нет необходимости. Успешное применение этого метода требует рационального выбора эталонного масла, в качестве которого следует выбирать масло примерно того же уровня вязкости, что и исследуемое масло.

ВЫВОДЫ

1. Используя метод сдувания тонкого слоя в узкой плоскопараллельной щели при наличии стационарного температурного градиента, перпендикулярного по отношению к направлению сдувания, можно получить температурную кривую текучести (величины, обратной динамической вязкости) в результате одного опыта, не прибегая к многократному термостатированию.

2. Стационарный градиент температуры, перпендикулярный к направлению сдувания, экспериментально может быть реализован при помощи нагревателя и охладителя, находящихся в контакте с узкими гранями щели, образованной двумя пластинками из свинцового стекла, на полированную поверхность которых путем слива наносится тонкий слой масла. При этом на поверхности пластинок реализуется «набор» всех температур, обеспечивающий двухмерность метода.

3. Распределение температуры на поверхности пластинок может быть определено экспериментальным путем по сдуванию тонкого слоя эталонного масла, для которого имеется температурная кривая текучести (например, из измерений при помощи капиллярного вискозиметра). Осуществив одновременное сдувание эталонного и исследуемого масел, можно определить температуру в любой точке поверхности пластинки.

4. Для осуществления сдувания тонкого слоя масла в узкой плоскопараллельной щели при наличии градиента температуры, перпендикулярного к направлению сдувания, сконструирован, построен и экспериментально проверен специальный прибор (термореометр). Для фотографирования интерференционной картины, получаемой после сдувания, построена фотокамера с ртутной лампой в качестве источника света. Термореометр снабжен кюветками для нанесения тонкого слоя масла на стеклянные пластинки, образующие узкую щель, и сеткой для расчетов. Проведение опыта заключается в сдувании тонкого слоя масла, фотографировании интерференционной картины и обработке полученных результатов качественным или количественным методом.

5. Термореометр может быть использован для измерения нормальной вязкости приблизительно от 0,1 до 100 пуаз в интервале температур от —10 до +90°С. Прибор может быть использован для характеристики температурной зависимости вязкости тех смазочных масел, которые хорошо смачивают стекло. Точность измерений вязкости, в среднем, составляет 2—3% и может быть повышена при использовании микрофотометра для обработки интерференционных картин, полученных после сдувания тонкого слоя масла.

6. Качественное сравнение степени пологости температурных кривых текучести эталонного и исследуемого масел может быть произведено путем визуального сопоставления двух интерференционных картин, полученных при одновременном сдувании этих двух масел. Для получения ко-

личественных результатов необходимы фотографирование обеих интерференционных картин для эталонного и исследуемого масел и последующая обработка полученных снимков.

7. Экспериментальное сравнение результатов измерений вязкости различных масел капиллярным методом и методом «температурного сдувания» тонкого слоя показало, что результаты, полученные двумя различными методами, совпадают между собой с точностью, вполне достаточной для практических целей. Разработанный метод и прибор (термореометр) могут быть использованы для быстрой сравнительной характеристики пологости температурных кривых вязкости серии образцов смазочных масел.

Академия наук СССР
Институт нефти
Москва

Поступила
18.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Кусаков, ДАН, 54, 145, 1946.
2. М. М. Кусаков и Э. А. Разумовская, Труды Второй всесоюзной конференции по трению и износу в машинах, 1, 111, 1947.
3. Б. В. Дерягин, Г. М. Страховский и Д. О. Малышева, Acta phys.-chim. URSS, 19, 541, 1944; ЖЭТФ, 16, 171, 1946.
4. Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков и К. С. Крым, Acta phys.-chim. URSS, 20, 35, 1945; ЖЭТФ, 16, 179, 1946.
5. М. М. Кусаков, Acta phys.-chim. URSS, 20, 47, 1945; ЖЭТФ, 16, 451, 1946.
6. М. М. Кусаков и К. С. Крым, Acta phsy.-chim. URSS, 20, 548, 1945; ЖЭТФ, 16, 266, 1946.

ДИСКУССИЯ

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ДЕФОРМАЦИЕЙ И ДИССОЦИАЦИЕЙ МОЛЕКУЛ

В. З. Алексеев

В настоящей статье излагается метод расчета простых молекул, отличный от существующих и основанный на взаимосвязи между деформацией и диссоциацией молекул.

Молекулы в процессе контактирования с поверхностью катализатора под влиянием силового поля кристаллической решетки поляризуются и деформируются, при этом происходит изменение движения электронов, а также изменение взаимного влияния атомов, составляющих молекулу. Указанные выше явления обуславливают снижение энергии активации, способствуют перераспределению атомов в молекулах, изменяют и ускоряют взаимодействие реагирующих веществ, на что еще в 1886 году указывал Д. И. Менделеев.

В своих трудах Н. Д. Зелинский также неоднократно писал, что в процессе контактирования происходит деформация молекул, являющаяся причиной катализа.

Дальнейшая разработка вышеотмеченных положений была отражена во многих работах советских ученых. Опытным путем было установлено, что водород, кислород, азот и другие двухатомные молекулы, попадая на металлическую поверхность, под влиянием силового поля последней настолько деформируются, что в некоторых случаях переходят в атомарное состояние.

Учитывая многочисленные опытные данные, настоящая работа ставит своей целью выявить зависимость между деформацией и диссоциацией молекул. Однако решить задачу при помощи существующих методов расчета энергии диссоциации, хотя бы для молекулы H_2, не удалось, поэтому пришлось искать другие пути для разрешения поставленного вопроса. Приведенный метод расчета энергии диссоциации для молекулы H_2 и др. автоматически вытекает из решения задачи о деформации молекул.

МЕХАНИЗМ ДЕФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛЫ *

Для выяснения механизма деформации молекулы рассмотрим двухатомную водородоподобную молекулу (рис. 1).

Два ядра A и B расположены друг от друга на равновесном расстоянии. Вокруг ядра A вращается электрон 1, вокруг ядра B вращается электрон 2. Допустим, что вращение электронов вокруг собственных ядер происходит по круговым стационарным орбитам, имеющим строго определенные радиусы.

Соотношение между радиусами атомов и межядерным расстоянием таково, что происходит перекрытие орбит на величину q. Наличие в молекуле перекрытия электронных орбит обуславливает определенное взаимодействие ядра A с электроном 2 и ядра B с электроном 1, достигающее максимума, очевидно, тогда, когда электроны будут пересекать линию KL в точках c и d. Скорость вращения электронов вокруг ядер весьма велика, поэтому взаимодействие будет почти непрерывным. Предположим теперь, что к ядрам A и B приложены внешние силы, например, силы поля кристаллической решетки, под действием которых ядра переместились из точек b и e в точки b' и e' на расстояние Δx.

Наличие электрического взаимодействия между ядром A и электроном 2, а также между ядром B и электроном 1 в первоначальный момент не позволит переместиться орбитам вместе с ядрами, и электроны попрежнему будут пересекать линию KL в точках c и d, т. е. перекрытие орбит q не изменится. Поэтому сме-

* Излагаемые далее теоретические представления автора о механизме деформации молекул нельзя считать убедительно мотивированными и, тем более, доказанными. Их можно рассматривать только как предварительную попытку объяснения автором найденных им зависимостей. *Редакция.*

щение ядер внутри орбит, зафиксированных только по линии KL, изменит характер движения электронов. Электроны будут теперь вращаться не по круговым орбитам, а по эллиптическим, так как новое положение ядер A и B будет представлять собой не что иное как фокусы эллипсов. Увеличившееся расстояние между ядрами A и B, казалось бы, должно уменьшить силы электрического взаимодействия, однако это не так. Скорость движения электронов по эллиптической орбите не равномерна, следовательно, также будет не равномерным и распределение электронной плотности: там, где радиус-вектор максимален, скорость электрона будет минимальной и здесь электрон будет находиться более продолжительное время, что равносильно увеличению электронной плотности. Следовательно, незначительное смещение ядер не изменит силового равновесия между ядрами A и B и электронами *2* и *1* соответственно, когда последние пересекают линию KL.

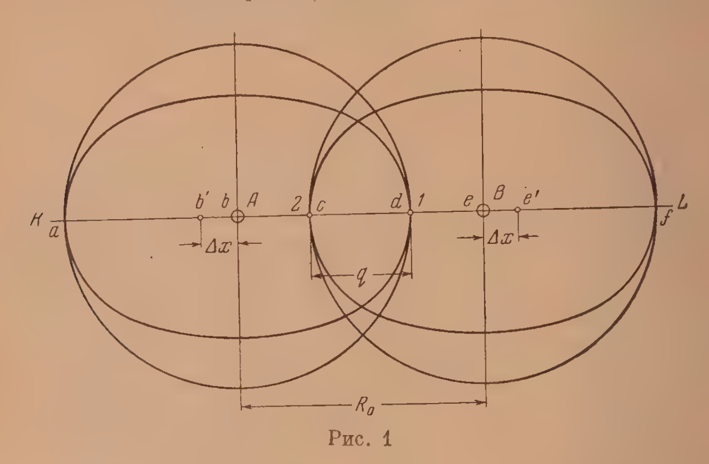


Рис. 1

При дальнейшем увеличении междуядерного расстояния $b'e'$ увеличится эксцентриситет эллипса, что вызовет увеличение времени нахождения электронов *1* и *2* в точках c и d, а следовательно, увеличится и электронная плотность в тех же точках; последнее обстоятельство усилит взаимное притяжение между ядрами и электронами, и электроны *1* и *2* будут попрежнему пересекать линию KL в точках c и d.

Пересечение линии KL электронами в точках c и d будет иметь место до тех пор, пока внешние силы, растягивающие ядра, не превысят сил взаимного притяжения между ядрами A и B и электронами *2* и *1*, после чего молекула диссоциирует на отдельные атомы.

Как следует из вышеприведенного рассуждения, диссоциации молекулы на отдельные атомы предшествует деформация электронных орбит, причем, чем больше возможная деформация, тем больше энергия диссоциации.

Упоминаемые выше силы, раздвигающие ядра, надо понимать не как постоянно действующие, а как силы периодические, подобно силам при колебаниях ядер в молекулах.

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ СТЕПЕНЬЮ ДЕФОРМАЦИИ ОРБИТ И ЭНЕРГИЕЙ ДИССОЦИАЦИИ ВОДОРОДОПОДОБНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Полная энергия электрона, вращающегося по эллиптической орбите отдельно взятого атома, выражается соотношением:

$$T+U=\left[\frac{1+\varepsilon^2}{2}\cdot\frac{p^2}{ma^2(1-\varepsilon^2)^2}-\frac{e^2Z}{a(1-\varepsilon^2)}\right]+\left[\frac{p^2}{ma^2(1-\varepsilon^2)^2}-\frac{e^2Z}{a(1-\varepsilon^2)}\right]\varepsilon\cos\varphi. \quad (1)$$

где T — кинетическая энергия; U — потенциальная энергия; p — момент количества движения; e — заряд электрона; m — масса электрона; Z — число Менделеева; a — большая полуось эллипса; ε — эксцентриситет эллипса.

Согласно закону сохранения энергии для замкнутой системы, какой приближенно является отдельно взятый атом, сумма кинетической и потенциальной энергии есть величина постоянная, т. е. имеет место соотношение

$$\frac{d}{dt}(T+U)=0. \quad (\ )$$

Следовательно, если рассматривать соотношение (1) для отдельного атома, полная энергия электрона не зависит от времени или, что одно и то же, от угла φ (рис. 2).

Если же рассматривать атом, входящий в состав молекулы, у которого электрон вращается по эллиптически деформированной орбите, возникшей вследствие смещения ядра под действием внешней силы (например, силы поля кристаллической решетки), то такую систему нельзя считать замкнутой, так как полная энергия электрона будет зависеть от времени, т. е. от угла φ. Действительно, поле сил для электрона *1* в точках *a* и *d* будет различное. В точке *a* электрон *1* взаимодействует только с ядром *A*, а в точке *d* взаимодействует и с ядром *A* и с ядром *B*. Таким образом потенциальная энергия в точках *a* и *d* будет различная.

В том случае, когда поле сил меняется со временем, производная от полной энергии равна

$$\frac{d}{dt}(T+U) = -\frac{\partial V}{\partial t}. \qquad (3)$$

Применим выражение (1) для атома, входящего в молекулу, электрон которого вращается по деформированной эллиптической орбите. Для сокращения записи обозначим первое слагаемое в соотношении (1) через α, коэффициент при $\cos\varphi$ второго слагаемого через β, а также заменим $\varphi = \omega t$ *, тогда соотношение (1) перепишется так:

$$T + U = \alpha + \beta\cos\omega t. \qquad (4)$$

Продифференцировав соотношение (4), получим

$$\frac{d}{dt}(T+U) = -\beta\omega\sin\omega t. \qquad (5)$$

Из соотношений (3) и (5) будем иметь

$$d_tV = \beta\omega\sin\omega t\,dt. \qquad (6)$$

Проинтегрируем выражение (6) в границах от 0 до π, как показано на рис. 3 **

$$V_t = \beta\omega\int_0^{\pi}\sin\omega t\,dt = -\beta\omega\,|\cos\omega t|_0^{\pi} = 2\beta, \qquad (7)$$

подставив значение β из ур-ия (1) в (7), получим

$$V_t = 2\varepsilon\left[\frac{p^2}{ma^2(1-\varepsilon^2)^2} - \frac{e^2Z}{a(1-\varepsilon^2)}\right]. \qquad (8)$$

Выразим момент количества движения *p* через квантовое число *n* и постоянную Планка на основании известного правила квантования орбит ***

$$p = \frac{nh}{2\pi}. \qquad (9)$$

Большую полуось эллипса выразим через квантованное значение энергии электрона:

$$a = \frac{n^2h^2}{4\pi^2me^2Z}, \qquad (10)$$

после подстановки (9) и (10) в (8) получим

$$V_t = \frac{8\pi^2me^4Z^2}{n^2h^2}\cdot\frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon^2)^2}, \qquad (11)$$

где V — часть электронной энергии, затрачиваемой на создание связи между атомами в деформированной молекуле; m, e — масса и заряд электрона; Z — число Менделеева; n — квантовое число; h — постоянная Планка; ε — эксцентриситет эллипса.

---

* Это равенство справедливо для круговой орбиты.

** Выбор пределов интегрирования от 0 до π не является корректным решением задачи, рассматриваемой автором. *Редакция.*

*** Здесь необходимо применить правило квантования круговых орбит, так как получающийся эксцентриситет эллипса при деформации — незначительный.

Введем обозначение

$$\frac{8\pi^2 me^4}{n^2h^2} = K,$$

тогда (11) перепишется так:

$$V_t = K\,\frac{Z^2}{n^2}\cdot\frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon^2)^2}\,. \qquad (12$$

Выражение (12) является основным соотношением, дающим зависимость энерги связи двухатомной молекулы как функцию эксцентриситета эллипса. Так ка эксцентриситет эллипса характеризует деформацию орбиты, то в дальнейше эксцентриситет ε, входящий в соотношение (12), будем называть степенью дефор мации.

Соотношение (12) дает половинное значение энергии связи, так как при его уста новлении учитывалось взаимодействие только одного ядра и одного электрона. И соотношения (12) можно заключить, что когда эксцентриситет ε равен нулю, чт соответствует круглой орбите, то и $V_t = 0$, так как отсутствует деформация орбить При $\varepsilon = 1$ орбита вытянется в прямую линию, а V_t возрастет до бесконечност однако это положение лишено физического смысла.

Очевидно, ε также никогда не равняется нулю (по крайней мере, длительно время), ибо даже при абсолютном нуле происходит колебание ядер, а следовател но, происходит незначительная деформация орбит, обуславливающая так называ мую нулевую энергию.

Сделанное нами в начале допущение о том, что электрон вращается по стро круговой орбите, в действительности не имеет места, но это и не влияет на уст новление соотношения (12).

Если силы, растягивающие ядра, возрастут настолько, что превысят силы связ при этом степень деформации достигнет своего критического значения и молеку диссоциирует на отдельные атомы, а $2V_t = D$.

Если в соотношение (12) вместо ε подставить ε_k — критическую степень дефо мации, то соотношение (12) перепишется так:

$$D = 2K\,\frac{Z^2}{n^2}\cdot\frac{\varepsilon_k^3}{(1-\varepsilon_k^2)^2}\,. \qquad (1$$

Подставим значение универсальных констант: постоянная Планка $h = 6{,}624\cdot 10^{-}$ заряд электрона $e = 4{,}802\cdot 10^{-10}$; масса электрона $m = 9{,}108\cdot 10^{-28}$ г, определим коэ фициент K в соотношении (12)

$$K = \frac{8\pi^2 me^4}{h^2} = 0{,}8713\cdot 10^{-10}\ \text{эрг} = 54{,}44\ \text{eV} = 1253{,}7\ \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}\,.$$

Для молекулы H_2 при $z = 1$ и $n = 1$ половинное значение энергии диссоциац выразится так

$$D' = 1253{,}7\,\frac{\varepsilon_k^3}{(1-\varepsilon_k{}^2)^2}\,, \qquad ($$

$$D = 2D'. \qquad ($$

На рис. 3 изображена кривая $V_t = f(\varepsilon)$ для молекулы водорода.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ СТЕПЕНИ ДЕФОРМАЦИИ

Выше было отмечено, что диссоциация молекулы произойдет тогда, когда с пень деформации достигнет своего критического значения.

Кроме того, мы условились степенью деформации называть эксцентриси эллипса, образующийся при деформации орбиты.

Из аналитической геометрии известно, что эксцентриситетом эллипса на вается отношение

$$\varepsilon = \frac{c}{a},$$

где c — расстояние от центра эллипса до его фокуса; a — большая полуось элли

Наша задача состоит в том, чтобы найти такое расстояние c, на которое смещается, скажем, ядро A, и при котором происходит разрыв связи в молекуле. При перемещении последнего из точки b влево, взаимодействие между электроном 2 и ядром A будет увеличиваться до тех пор, пока не будет иметь место равенство $x_1 = x_2$. В этом случае ядро A будет находиться на одинаковом расстоянии и от электрона 2 и от электрона 1, когда они пересекают линию KL — первый в точке a, а второй в точке c.

Дальнейшее, хотя бы незначительное перемещение ядра A влево увеличит его взаимодействие с электроном 1 и ослабит взаимодействие с электроном 2; это обстоятельство будет помогать внешним силам, действующим на ядра, раздвигать последние, и вызовет диссоциацию молекулы. Таким образом, диссоциация произойдет тогда, когда расстояния x_1 и x_2 будут равны между собой.

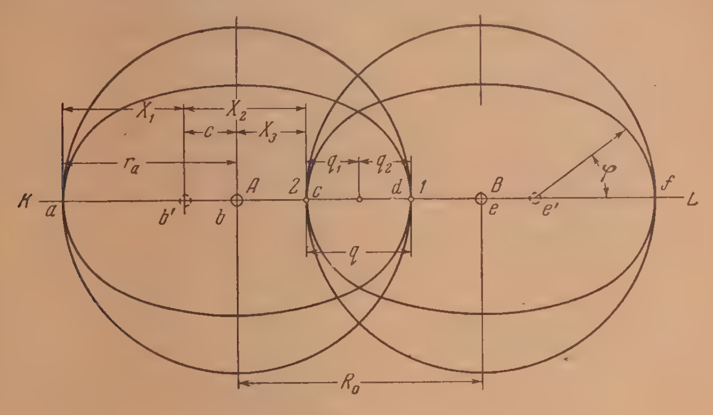


Рис. 2

Такое рассуждение можно применить и к ядру B.

Теперь определим, на какую величину должны передвинуться ядра A и B, чтобы расстояния x_1 и x_2 были равны.

На рис. 2 представлена модель двухатомной водородоподобной молекулы, где R_0 — межядерное расстояние; a — большая полуось эллипса (большую полуось эллипса можно заменить радиусом орбиты, предполагая, что орбита деформируется только по линии малой оси эллипса, а большая ось остается неизменной, так что $a = r$), q — перекрытие орбит; q_1 — половина перекрытия орбит; c — смещение ядер от центра, соответствующее диссоциации молекулы.

Как видно из рис. 2, $x_1 = r - c$; $x_2 = x_3 + c$. Но $x_3 = r - q$; тогда $x_2 = r - q + c$. Согласно условию $x_1 = x_2$ будем иметь $r - c = r - q + c$, откуда

$$2c = q. \tag{17}$$

Значит, диссоциация молекулы произойдет тогда, когда ядра раздвинутся на расстояние $2c$, равное перекрытию орбит q. Расстояние c можно выразить через межядерное расстояние и радиус орбиты r, а именно:

$$c = r - \frac{1}{2} R_0. \tag{18}$$

На основании (16) и (18) получим основную формулу для критической степени деформации

$$\varepsilon_k = 1 - \frac{R_0}{2r}, \tag{19}$$

ε_k — можно выразить и через перекрытие орбит

$$\varepsilon_k = \frac{q}{2r} = \frac{q}{R_0 + q}, \tag{20}$$

из (19)

$$r = \frac{R_0}{2(1 - \varepsilon_k)} \tag{21}$$

и

$$R_0 = 2r(1-\varepsilon_k), \qquad (22)$$

а из (20)

$$q = R_0 \frac{\varepsilon_k}{1-\varepsilon_k} \qquad (23)$$

и

$$R_0 = q\frac{1-\varepsilon_k}{\varepsilon_k}. \qquad (24)$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ

Для H_2 межядерное расстояние $R = 0{,}7414$ Å, радиус орбиты в основном состоянии $r = 0{,}54$ Å, поэтому по (19) получим

$$\varepsilon_k = 1 - \frac{0{,}7414}{2\cdot 0{,}54} = 0{,}315.$$

Подставляя это в (14), находим

$$D' = 1253{,}7\cdot 0{,}315^3/(1-0{,}315^2)^2 = 48{,}39\,\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}.$$

Полная энергия диссоциации будет равна

$$D = 2D' = 2\cdot 48{,}39 = 96{,}78\,\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}.$$

По последним данным значение энергии диссоциации для молекулы H_2 принимается равным 103,2 ккал/моль [1].

Зная энергию диссоциации для молекулы H_2, решим обратную задачу, определяем критическую степень деформации ε_k по кривой $V_t = f(\varepsilon)$ для H_2 (рис. 3).

При $D(H_2) = 103{,}2$ ккал / моль $\varepsilon_k = 0{,}321$.

Принимая то же значение межядерного расстояния $R_0 = 0{,}7414$, на основании (21) определим r:

$$r = \frac{0{,}7414}{2(1-0{,}321)} = 0{,}545 \text{ Å}.$$

Принятое нами $r = 0{,}54$ для определения энергии диссоциации меньше рассчитанного по (21) на 0,005 Å, однако это сильно отражается на величине энергии диссоциации.

На основании (23) можно определить величину перекрытия орбит для молекулы H_2

$$q = 0{,}7414\cdot\frac{0{,}321}{1-0{,}321} = 0{,}35 \text{ Å}.$$

Наибольшее расстояние раздвижения ядер от равновесного положения, при котором произойдет диссоциация молекулы, будет:

$$R_0 + q = 0{,}7414 + 0{,}35 = 1{,}0914 \text{ Å}.$$

Молекула Li_2: $R_0 = 2{,}67$ Å, радиус орбиты $r = 1{,}6$ Å.

Критическая степень деформации будет

$$\varepsilon_k = 1 - \frac{2{,}67}{2\cdot 1{,}6} = 0{,}164.$$

На основании (14) найдем

$$D(Li_2) = 2.1253{,}7\,\frac{3^2}{2^2}\,\frac{0{,}164^3}{(1-0{,}164^2)^2} = 26{,}2\,\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}.$$

Опытное значение $D(Li_2) = 26$ ккал/моль.

Молекула C_2

$$R_0 = 1{,}3121\ \text{Å},\quad r = 0{,}77\ \text{Å},\quad \varepsilon_k = 1 - \frac{1{,}31}{2\cdot 0{,}77} = 0{,}15\,,$$

$$D(C_2) = 2\cdot 1253{,}7\ \frac{6^2}{2^2}\cdot\frac{0{,}15^3}{(1-0{,}15^2)^2} = 79{,}5\ \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}.$$

Опытное значение $D(C_2) = 83$ ккал/моль.

Таким путем можно рассчитать энергию диссоциации и для других молекул с одинаковыми атомами, однако величина ковалентного радиуса, играющего главную роль в определении критической степени деформации, не имеет строго определенного значения, и разные авторы приводят различные значения, что отражается и на точности определения энергий диссоциации.

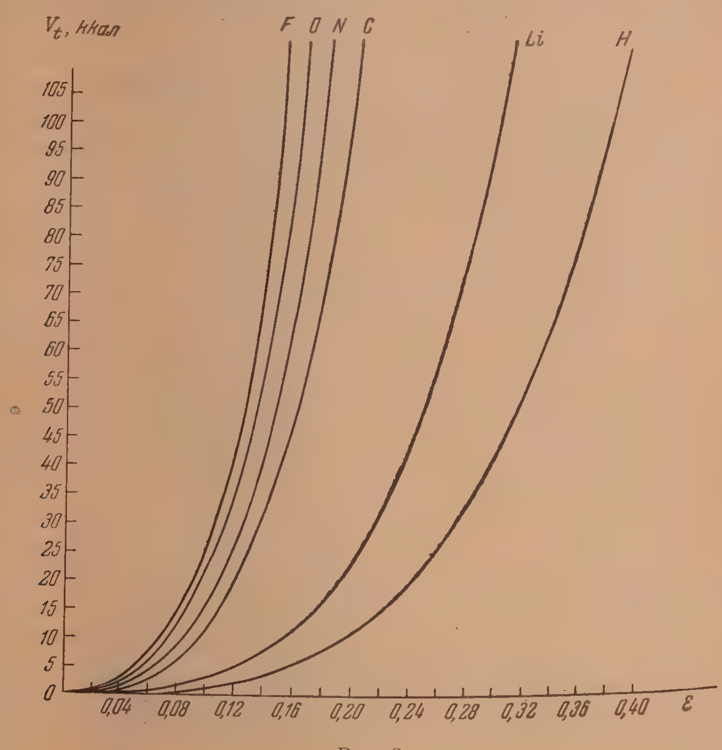


Рис. 3

Покажем, что можно определить силовую константу для молекулы H_2, не прибегая ни к обменным, ни к «резонансным», ни к гибридным кулоновско-обменным интегралам.

Привожу расчет силовой постоянной для молекулы H_2.

Напишем соотношение (14) так

$$D' = 0{,}8713\cdot 10^{-10}\ \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon^2)^2}\,, \tag{25}$$

заменим

$$\varepsilon_k = \frac{q}{R+q} \tag{26}$$

на основании (20). Тогда (25) для полной энергии перепишется так:

$$D = 2\cdot 0{,}8713\cdot 10^{-10}\ \frac{q^3(R+q)}{(R^2+2Rq)^2}\,.$$

Силовая константа будет, очевидно, равняться

$$K = 2 \cdot 0{,}8713 \cdot 10^{-10} \frac{q(R+q)}{(R^2+2Rq)^2}, \tag{27}$$

подставляя значение $q = 0{,}332$ в формулу (27), получим $K = 5{,}64 \cdot 10^5$ дин·см$^{-1}$.

Опытное значение, определяемое по формуле $K = 4\pi^2\mu c^2\omega^2$, равно $5{,}74 \cdot 10^5$ дин·см$^{-1}$. Как видим, имеет место достаточно хорошее согласие с опытом.

ДЕФОРМАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ОРБИТ И КОЛЕБАНИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Потенциальная энергия колебаний двухатомной молекулы может быть выражена в виде

$$U = \frac{1}{2} K_1 q^2 + \frac{1}{6} K_2 q^3 + \frac{1}{24} K_3 q^4 + \ldots, \tag{28}$$

где q — смещение от равновесия в процессе колебаний; K_1, K_2, K_3 и т. д. — коэффициенты. Если колебания являются гармоническими или, в общем, если амплитуда колебаний мала, то уравнение (28) приводится к простой форме, именно

$$U = \frac{1}{2} K q^2, \tag{29}$$

где K — удвоенный коэффициент возвращающей силы.

Для двухатомных молекул K определяется следующим соотношением

$$K = 4\pi^2\mu\nu^2, \tag{30}$$

где μ — приведенная масса молекулы, равная $\frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2} \cdot \frac{1}{N_0}$; M_1, M_2 — атомные веса; N_0 — постоянная Авогадро, ν — частота колебаний молекулы, выраженная в сек.$^{-1}$.

На основании (29) и (30) можно записать

$$U = 4\pi^2\mu\nu^2 q^2 \tag{31}$$

или, заменяя $\nu = \omega c$, где ω — частота собственных колебаний, выраженная в сек.$^{-1}$; c — скорость света, получим

$$U = 4\pi^2\mu\omega^2 c^2 q^2. \tag{32}$$

Как было показано, максимальное отклонение ядер от равновесия составляет незначительную величину; для молекулы H_2 она равна 0,35 Å, так что с известной степенью приближения можно применить соотношение (32) для расчета молекулы водорода.

Если в соотношение (32) подставить величину перекрытия орбит q, то потенциальная энергия будет иметь максимальное значение, равное значению энергии диссоциации. Так что можно записать

$$D = 4\pi^2\mu\omega^2 c^2 q^2. \tag{33}$$

Подставим в соотношение (13) вместо ε_k его значение, выраженное на основании (20), тогда соотношение (13) перепишется так:

$$D = \frac{16\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{z^2}{n^2} \cdot \frac{q^3(R+q)}{(R^2+2Rq)^2}. \tag{34}$$

Энергия диссоциации, определяемая по формулам (33) и (34), должна быть одинакова, так как определяется при одном и том же значении q, на этом основании можно приравнять правые части уравнений (33) и (34).

Приравнивая правые части уравнений и произведя преобразования, получим

$$\frac{q(R+q)}{(R^2+2Rq)^2} = \frac{4\pi^2 c^2 \mu\omega^2 h^2}{16\pi^2 m e^4} \cdot \frac{n^2}{Z^2}, \tag{35}$$

для сокращения записи введем обозначение

$$\frac{4\pi^2 c^2 \mu\omega^2 h^2}{16\pi^2 me^4} \cdot \frac{n^2}{Z^2} = Q, \tag{36}$$

тогда (35) перепишется так

$$\frac{q(R+q)}{(R^2+2Rq)^2} = Q \tag{37}$$

или

$$q^2 + Rq - \frac{QR}{1-4R^2} = 0. \tag{38}$$

Решая это квадратное уравнение относительно q, получим

$$q_{1,2} = -\frac{R}{2} \pm \frac{R}{2} \frac{1}{\sqrt{1-4R^2Q}}. \tag{39}$$

Принимая только положительное значение второго слагаемого (39), получим

$$q = \frac{R}{2}\left[\frac{1}{\sqrt{1-4R^2Q}} - 1\right]. \tag{40}$$

Подставим значение q из (40) в соотношение (33), тогда энергия диссоциации запишется так:

$$D = 4\pi^2\mu c^2\omega^2 \frac{R^2}{4}\left[\frac{1}{\sqrt{1-4R^2Q}} - 1\right]^2. \tag{41}$$

(41) можно переписать и так:

$$D = a\mu_A \omega^2 R^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - b\mu_A \omega^2 R^2 \frac{1}{Z'}}} - 1\right]^2, \tag{42}$$

где

$a - \frac{\pi^2 c^2}{N_0} = 0{,}01475 \frac{\text{см}^2}{\text{сек}^2}$ (c — скорость света, N_0 — число Авогадро)

$$b = \frac{c^2 h^2}{me^4 N_0} = 0{,}1355\ \text{г}^{-1}.$$

ω — собственная частота колебаний молекулы, выраженная в см^{-1}, R — межядерное расстояние в 10^{-8} см, μ_A — приведенная масса, выраженная в единицах атомного веса

$$Z' = \frac{Z^2}{n^2}.$$

Соотношение (42) замечательно тем, что оно связывает три основных константы двухатомных молекул — энергию диссоциации D, межядерные расстояния — R и частоту собственных колебаний ω. Известно много попыток установить взаимную связь между этими константами [2] при помощи простых эмпирических соотношений, однако следует отметить, что до настоящего времени эти соотношения не имели теоретического обоснования.

Соотношение (42) можно выразить в иной форме: пусть

$$4\pi^2\mu c^2\omega^2 R^2 = V \quad \text{из (36)},$$

$$Q = \frac{4\pi^2\mu c^2 R^2}{4mc^2} \cdot \frac{h^2 c^2}{4\pi^2 e^2} \cdot \frac{1}{Z^1} = \frac{V}{4Z' mc^2\alpha^2}, \tag{43}$$

где α — постоянная тонкой структуры; тогда (42) перепишется в виде

$$D = \frac{V}{4}\left[\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{V}{Z^1 mc^2\alpha^2}}} - 1\right]^2. \tag{44}$$

Такой вид записи наглядно показывает, что выражение в скобках — безразмерная величина и зависит от энергии связывающего электрона $Z'mc^2\alpha^2$.

Если взять для молекулы H_2 $\omega = 4405$ см$^{-1}$

$$R = 0{,}7414 \text{ при } Z' = 1,$$

то энергия диссоциации, определенная по формуле (42), будет равна 92 ккал/моль, а величина перекрытия q, вычисленная по формуле (40), равна 0,332 Å, что дает радиус орбиты

$$r = 0{,}536 \text{ Å}.$$

Для молекулы N_2 при $\omega = 2360$ см$^{-1}$, $R = 1{,}095$ Å; $Z' = 12{,}25$, энергия диссоциации будет равна 8,3 eV, что является средней величиной между 7,374 eV, приведенной в [2] и 9,764 eV, приведенной в [1].

Определение энергии диссоциации для других молекул затрудняется тем, что величина $\frac{Z^2}{n^2}$ в чистом виде применяться не может, необходимо учитывать экранирующее действие на ядра атомов глубоко лежащими электронами.

Пока неизвестно, как определить $Z'_{\text{эфф}}$, однако можно сказать, что существует определенная закономерность для каждой группы периодической системы Д. И. Менделеева. Так, для молекул группы щелочных металлов Li_2, Na_2, K_2 Rb_2 $Z'_{\text{эфф}} \sim 0{,}66$, для молекул галогенов $Z'_{\text{эфф}} \sim 7$, для молекул кислорода $Z'_{\text{эфф}} = 8$, а для молекул группы кислорода S_2, Se_2, Te $Z'_{\text{эфф}} \sim 9$* .

Имеется также определенная закономерность и для двухатомных молекул, состоящих из различных атомов.

Дальнейшая работа должна вестись в этом направлении и, в частности, по определению $Z'_{\text{эфф}}$ для каждой молекулы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЖЯДЕРНЫХ РАССТОЯНИЙ В ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ С РАЗЛИЧНЫМИ ЯДРАМИ

Двухатомные молекулы с различными ядрами можно рассчитывать так же как и молекулы с одинаковыми ядрами, используя соотношение (12). Отличие будет состоять только в том, что ковалентные радиусы и величины $\frac{Z^2}{n^2}$ атомов, входящих в молекулу, неодинаковы. Приводим расчет межядерных расстояний. На рис. 4 изображена двухатомная молекула с различными ядрами.

Неодинаковые по массе ядра при колебаниях будут отклоняться от положения равновесия на неодинаковые расстояния, скажем, ядро A отклонится на расстояние c_1, а ядро B — на расстояние c_2. Сумма $c_1 + c_2 = q$, т. е. равна перекрытию орбит. Пропорционально отклонениям ядер будут возникать эксцентриситеты эллиптически деформированных орбит или, что одно и то же, степени деформаций ε_1 и ε_2.

Из соотношения (16) имеем

$$c = a\varepsilon.$$

Для атома A можно написать $c_1 = a_1\varepsilon_1$, для атома B $c_2 = a_2\varepsilon_2$, но $c_1 + c_2 =$ [...] или

$$a_1\varepsilon_1 + a_2\varepsilon_2 = q. \quad (45)$$

Межъядерное расстояние (как видно из рис. 4) будет равно $R = a_1 + a_2 -$ [...] или, подставляя вместо q его значение из (45), получим $R = a_1 + a_2 - a_1\varepsilon_1 - a_2\varepsilon$[...] произведя преобразования и заменяя $a = r$, окончательно получим формулу для определения межядерного расстояния молекул с различными ядрами

$$R = r_1(1 - \varepsilon_1) + r_2(1 - \varepsilon_2). \quad (46)$$

Энергию диссоциации двухатомных молекул с одинаковыми ядрами, согласно (12) и (13), можно выразить так

$$D = 2V, \quad (47)$$

а для двухатомной молекулы с различными ядрами соотношение (47), очевидно, будет

$$D = V_1 + V_2. \quad (4[...])$$

* Применяемый автором способ нахождения значений $Z_{\text{эфф}}$ остается не разъясненным. Причины расхождений со значениями $Z_{\text{эфф}}$, приводимыми в литературе, не установлены. *Редакция.*

Но так как V_1 и V_2 равноценно участвуют в создании связи между атомами в молекуле, то, очевидно, можно написать $V_1 = V_2$ или, на основании (47),

$$V_1 = V_2 = \frac{D}{2}. \tag{49}$$

Используя соотношения (12) и (49), можно написать

$$V_1 = \frac{D}{2} = K \cdot \frac{Z_1^2}{n_1^2} \cdot \frac{\varepsilon_1^3}{(1-\varepsilon_1^2)^2}; \quad V_2 = \frac{D}{2} = K \cdot \frac{Z_2^2}{n_2^2} \frac{\varepsilon_2^3}{(1-\varepsilon_2^2)^2}. \tag{50}$$

Таким образом, зная энергию диссоциации молекулы, на основании (50) можно определить степень деформации при помощи кривых $V = f(\varepsilon)$ (рис. 3), а, зная степень деформации для каждого атома, входящего в молекулу, на основании (46) можно определить межядерное расстояние.

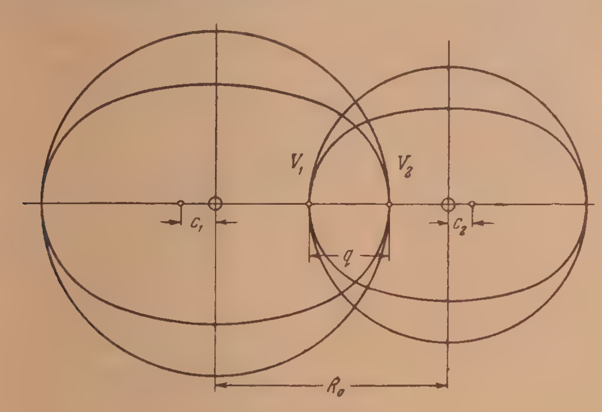


Рис. 4

Таблица 1

Молекулы	D ккал/моль	ε_1	ε_2	$R_{расч.}$ Å	$R_{оп}$ Å	ΔR Å	Примечание
BN	92	0,180	0,141	1,3310	1,2810	+0,050	Для вычисления межядерных расстояний брались ковалентные радиусы
BO	161	0,212	0,158	1,2570	1,2050	+0,052	
CO	256	0,216	0,184	1,1422	1,1280	+0,0142	B —0,89
CN	175	0,195	0,182	1,1924	1,1710	+0,0214	Be—1,07
NO	150	0,168	0,155	1,1401	1,1500	—0,0099	C —0,77
CP	138	0,180	0,130	1,5884	1,5622	+0,0262	N —0,7
CS	166	0,192	0,132	1,5248	1,5360	—0,0112	O —0,66
PN	138	0,128	0,164	1,5422	1,4910	+0,0522	F —0,64
PO	143	0,130	0,152	1,5133	1,4470	+0,0660	Na—1,86
SO	120	0,120	0,142	1,4727	1,4935	—0,0208	P —1,10
SiN	104	0,121	0,148	1,5896	1,5720	+0,0276	S —1,04
SiO	184	0,150	0,165	1,5460	1,5100	+0,0300	Si —1,13
SiF	87	0,120	0,119	1,5940	1,6030	—0,0090	Se—1,16
SiSe	122	0,134	0,085	2,0740	2,1000	—0,0260	Te—1,32
SiTe	104	0,122	0,070	2,3010	2,2910	—0,0100	Cl —0,99
SiS	140	0,136	0,128	1,9180	1,9280	+0,0100	Br—1,14
BeH	53,0	0,155	0,262	1,2953	1,3430	—0,0477	J —1,33
BH	69	0,164	0,284	1,1235	1,2326	—0,1091	H —0,53
CH	80	0,150	0,298	1,0265	1,1200	—0,0935	
NH	80	0,136	0,298	0,9768	1,0380	—0,0512	
OH	101	0,132	0,319	0,9338	0,9710	—0,0372	
FH	140	0,138	0,350	0,8962	0,9166	—0,0204	
SH	88	0,107	0,306	1,3027	9,3500	—0,0473	
ClH	79	0,098	0,297	1,2670	1,2747	—0,0177	
BrH	88	0,068	0,306	1,4324	1,4140	+0,0284	
JH	71,5	0,058	0,288	1,6308	1,6040	+0,0268	

В таблице 1 приведены значения критической степени деформации для различных атомов ряда молекул, а также значения межядерных расстояний для тех же молекул, рассчитанных при помощи формулы (46). Значения энергий диссоциации взяты из [1], межядерные расстояния из [2], ковалентные радиусы из [3]. Как видно из последней графы таблицы 1, несовпадение рассчитанных и опытных значений межядерных расстояний в основном незначительное.

Примечание. Значение степени деформации для атомов, не имеющих кривых на рис. 3, определялось по кривой для H, причем половинное значение энергии диссоциации делилось на $\frac{Z^2}{n^2}$ соответствующего атома, входящего в молекулу.

ВЫВОДЫ

1. Установлено соотношение зависимости энергии диссоциации двухатомных молекул от степени деформации орбит связывающих электронов.
2. Дана формула, связывающая энергию диссоциации, равновесное межядерное расстояние и частоту колебаний.

Поступила
11. IV. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Гейдон, Энергия диссоциации и спектры двухатомных молекул, ИИЛ, М., 1949.
2. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул. ИИЛ, М., 1949, стр. 344—345.
3. О. К. Райс, Электронная структура и химическая связь, ИИЛ, М., 1949, табл. 33.

О ДИСКУССИИ ПО «АБСОЛЮТНОЙ» ШКАЛЕ ПОТЕНЦИАЛОВ

Б. В. Эршлер

Опубликованная в Журнале физической химии статья Е. А. Каневского [1] посвящена рассмотрению дискуссии по предложенной им шкале электродных потенциалов. До сих пор шкала эта не нашла применения в каких-либо работах, и поэтому статья [1] кажется неактуальной. Мы вынуждены, однако, ответить на эту статью, так как в ней автор неверно освещает содержание своих работ, а также упомянутой дискуссии. Из статьи следует, что предложение Е. А. Каневского содействовало определению величины абсолютных электродных потенциалов, издавна интересовавшей электрохимиков, и, кроме того, вскрыло неизвестные ранее ошибки теории Нернста, которые не смог уяснить себе В. А. Плесков и другие электрохимики. Далее, из статьи вытекает, что во время дискуссии по этому предложению защитники теории Нернста пытались оспаривать работы Е. Н. Гапона и Н. А. Изгарышева и отстаивать взгляды Нернста, ошибочность которых разъяснил Е. А. Каневский. Наряду с этими высказываниями, не соответствующими действительности, в статье [1], к сожалению, снова неверно излагается способ расчета величин, именуемых Е. А. Каневским абсолютными потенциалами. Все это заставляет меня также рассмотреть прошедшую дискуссию. При этом мне придется разъяснить, как связано предложение Е. А. Каневского с работами Е. Н. Гапона и с нерешенной до сих пор в электрохимии задачей о величине абсолютных потенциалов.

СОДЕРЖАНИЕ ЗАДАЧИ ОБ АБСОЛЮТНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ

Из курсов физики известно, что относительный потенциал электрода, т. е. э. д. с. цепи из этого электрода и некоего электрода сравнения, является суммой не менее трех скачков потенциала, расположенных на межфазовых границах этой цепи, т. е. на границах металл I/металл II, металл I/раствор, металлII/раствор [2]. Историческая задача электрохимии, решение которой не удалось найти в течение полутора веков, заключалась в том, чтобы определить величину этих слагаемых э. д. с., т. е. определить отдельные скачки потенциала, существующие между фазами гальванической цепи. Скачки эти называют по-разному: гальвани-потенциалы, потенциалы отдельных электродов или абсолютные электродные потенциалы. Измерение же или вычисление самой э. д. с., составленной из таких скачков, не представляло затруднений, и данные о ней, именуемые относительными электродными потенциалами, давно уже вошли в справочные таблицы.

Представители многочисленных научных течений, давая разные решения задачи, т. е. по-разному распределяя э. д. с. между указанными слагаемыми*, были единодушны в вопросе об ее содержании. Отметим, в частности, что решение задачи, которое дал Нернст (1889 г.), было предложено впервые почти за 90 лет до него Фаброни (1800 г.) и предполагало равным нулю скачок металл/металл; таким образом это решение сводило задачу к отысканию только двух скачков потенциала, которые именовались абсолютными потенциалами электродов цепи. Неверность такого решения, в значительной мере доказанная работами А. Н. Фрумкина**, равно как ошибочность других решений, предложенных в течение 150 лет, нисколько не затрагивает содержания задачи об абсолютных потенциалах, которая попрежнему заключается в определении отдельных скачков потенциала, из которых скадывается э. д. с.

* Так, например, только за 17 лет—с 1877 по 1894 г., как указывает Хвольсон [3], 15 авторами было предложено 13 различных распределений э. д. с. элемента Даниэля между ее слагаемыми.

** Небезинтересно привести высказывания Е. А. Каневского об этих работах. В его первой статье написано, что работы школы Фрумкина доказали, что э. д. с. состоит из трех скачков потенциала (см. [4], стр. 1399). Таким образом в то время автор полагал, что эти работы разъяснили основной недостаток теории Нернста. В его следующей статье написано: «.. работы Фрумкина и его школы доказали неправильность точки зрения Оствальда о тождественности электродного потенциала и разности потенциалов металл/раствор» (см. [5], стр. 254). Кажется ясно, что в этих высказываниях о работах А. Н. Фрумкина Е. А. Каневский придерживается мнения, что этими работами доказана нестостоятельность теории Нернста — Оствальда. Однако из последней его статьи следует, что А. Н. Фрумкин является защитником той же теории Нернста (см. [1] сноски на стр. 300, 301 и 302). Видимо, Е. А. Каневский не без основания полагает, что едва ли кто-либо будет перечитывать его статьи за пять лет и сверять друг с другом противоречивые высказывания, встречающиеся в них по одному и тому же вопросу. С подобными случаями мы еще встретимся, к сожалению, ниже.

СОДЕРЖАНИЕ ПРЕДЛОЖЕНИЯ Е. А. КАНЕВСКОГО, СВЯЗЬ ЕГО С РАБОТАМИ Е. Н. ГАПОНА И С ЗАДАЧЕЙ ОБ АБСОЛЮТНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ

В 1946 г. Е. Н. Гапон опубликовал работу [6], в которой, как сказано в ее выводах, найден способ вычисления «...абсолютных величин нормальных потенциалов...»; вскоре им были опубликованы и результаты таких расчетов [7], т. е. как будто была решена упомянутая выше историческая задача. Статья [6] и начиналась с утверждения, что разбираемый в ней вопрос «...имеет непосредственную связь с проблемой абсолютного потенциала, которая была предметом исследования Фрумкина и его школы...», т. е. она содержала недвусмысленное высказывание автора о том, что эта его работа связана именно с задачей, содержание которой изложено выше. Теоретическое рассмотрение этих расчетов В. А. Плесковым и Б. В. Эршлером [8] показало, однако, что вычисленные в них величины не являются отдельными скачками потенциала, но представляют собой сумму вольтовой разности металл раствор и работы выхода. Это подтвердилось и сравнением результатов расчетов Е. Н. Гапона с соответствующими хорошо известными экспериментальными данными.

В отличие от этих работ Е. Н. Гапона, статьи Е. А. Каневского с самого начала не имели отношения к упомянутой задаче. Содержание их сводится к предложению называть электродным процессом переход иона из металла в раствор с одновременным выходом электрона из металла в вакуум и называть абсолютным электродным потенциалом свободную энергию этого процесса (выраженную в соответствующих электрических единицах). Вычисление подобного «абсолютного потенциала» заведомо не позволит найти отдельный скачок потенциала, но эту задачу и не ставил себе Е. А. Каневский*. Поэтому наша статья [8] никогда не имела отношения к статьям Е. А. Каневского, вопреки его заявлениям.

Совсем необоснованным кажется заявление Е. А. Каневского о связи его работ с работами Е. Н. Гапона, когда читаешь в его первой статье [4] следующее высказывание о них: «...несмотря на согласие с экспериментальными данными, эти работы ничего не дают для решения вопроса об абсолютной величине отдельных скачков потенциала; это заставляет предполагать наличие существенных ошибок в указанных работах...». Добросовестно ли сейчас, т. е. пять лет спустя, заявлять, что статья с подобными высказываниями защищала Е. Н. Гапона от критики В. А. Плескова? Правда, много позднее [5] Е. А. Каневский заметил тождество своей формулы для «абсолютных потенциалов» с уравнением Е. Н. Гапона. Но это сходство не устраняет того различия, что работы [6] и [7], по мнению самого Е. Н. Гапона, имели непосредственную связь с задачей, сформулированной нами выше, предложение же Е. А. Каневского, даже по его собственному мнению, не имеет к ней отношения. Поэтому в дискуссии с Е. А. Каневским, вопреки его заявлению, не рассматривались работы Е. Н. Гапона, Н. А. Измайлова и других ученых, а рассматривалось только вышеупомянутое предложение, автором которого является Е. А. Каневский**. Предложение это не имеет отношения к известной электрохимической задаче об абсолютных потенциалах: вся связь его с этой задачей сводится к тому, что величины, искомые в ней, т. е. отдельные скачки потенциала, предлагается не именовать абсолютными потенциалами. Согласие или несогласие с таким предложением в равной мере ничего не дает для решения задачи.

ВОПРОСЫ, РАССМОТРЕННЫЕ В ДИСКУССИИ С Е. А. КАНЕВСКИМ

Условность предложения назвать электродным процессом «...переход иона из металла в раствор с одновременным выходом электрона из металла в вакуум» очевидна, так как такой процесс не происходит в природе. Поэтому присвоение такому процессу наименования «электродного» может быть только следствием произвольного, а потому не обязательного соглашения***. Таким же произвольным соглашением явилось

---

* См., например, его статью [9], стр. 1514, где в сноске написано: «В моих статьях нет и не могло быть утверждения, что отдельные скачки потенциала могут быть вычислены на основе уравнений, выведенных термодинамическим путем».

** В дискуссии по этому предложению были опубликованы две короткие заметки В. А. Плескова [10—11] и наша совместная статья [12].

*** В действительности химическая реакция, например

$$Zn + CuSO_4 \rightleftarrows Cu + ZnSO_4, \qquad (1)$$

распадается в гальванической цепи на три независимых друг от друга процесса:

$$(Cu^{++})_{металл} \rightleftarrows (Cu^{++})_{раствор}, \qquad (2)$$

$$(Zn^{++})_{металл} \rightleftarrows (Zn^{++})_{раствор}, \qquad (3)$$

$$(e)_{Cu} \rightleftarrows (e)_{Zn}, \qquad (4)$$

бы присвоение термина «абсолютный электродный потенциал» свободной энергии подобного «электродного процесса». Опровергать, равно как и подтверждать статьи, вносящие такие предложения, невозможно, так как любое условное понятие может найти применение в науке или оказаться бесполезным, но оно не может быть ни «опровергнуто», ни «подтверждено». Поэтому наши заметки о статьях Е. А. Каневского и не содержали опровержения, как он заявляет, а преследовали совсем иную цель. Дело в том, что нежелательно допускать на страницах Журнала физической химии неверное изложение вопроса о любых понятиях, хотя бы и о таких, которые не применяются в науке. Поэтому В. А. Плесков и я разъяснили [12], что свободная энергия «электродного процесса» Е. А. Каневского, т. е. его «абсолютный потенциал» не может иметь определенного численного значения до тех пор, пока мы не условимся о величине разности потенциалов φ между металлом и раствором, при которой проводится такой условный процесс. На необходимость такой договоренности не указал автор предложения, что являлось с его стороны упущением, поскольку очевидно, что, перенося ион из металла в раствор в «электродном процессе» Е. А. Каневского, мы совершим и работу переноса электрического заряда иона через упомянутую разность потенциалов φ, и последняя неизбежно войдет в вычисленную нами величину «абсолютного потенциала». Учет этого обстоятельства приведет, однако, к некоторым следствиям, также не замеченным автором предложения. Так, необходимость произвольного выбора φ для расчетов абсолютных потенциалов Е. А. Каневского и зависимость их от этой величины делают их идентичными относительным электродным потенциалам, величина которых тоже зависит от некоторого произвольно выбираемого электрода сравнения. Эта произвольность самих величин таких «абсолютных потенциалов», не устраняемая и в том случае, если шкала Е. А. Каневского найдет применение в науке, была разъяснена в дискуссии; далее, было разъяснено и соответствие, существующее между выбором φ для расчетов потенциалов Е. А. Каневского и выбором электрода сравнения, при помощи которого можно было бы непосредственно экспериментально измерить такой «абсолютный потенциал». Оказалось, что нужный для этого электрод сравнения получится из металла, для которого сумма контактного потенциала с раствором и работы выхода равна φ. Это наше разъяснение подтверждалось тем, что расчет «абсолютного электродного потенциала» по формуле Е. А. Каневского действительно дает величину, равную э. д. с. гальванической цепи из испытуемого электрода и указанного выше электрода сравнения. Таким образом абсолютный потенциал Е. А. Каневского равен э. д. с. гальванической цепи, составленной из двух определенных электродов. Как известно, измерение и вычисление э. д. с. таких цепей представляет тривиальную задачу, давно решенную в электрохимии. Повторяю, что наше разъяснение не «опровергает» предложения, а только указывает на неточность, допущенную автором при изложении последнего, и на следствия, к которым приводит исправление этой неточности. Введение этих исправлений или игнорирование их* нисколько не изменяет, конечно, совершенно произвольного характера самого предложения, которое в обоих случаях остается ни для кого необязательным.

Таково действительное содержание дискуссии по предложению Е. А. Каневского.

Несколько слов о том, как передается содержание рассмотренной нами дискуссии в статьях автора предложения. Основным достижением дискуссии автор считает выяснение им ошибки теории Нернста, которую делал и В. А. Плесков, «отождествлявший электродный потенциал со скачком потенциала на границе металл/раствор»; из статьи [1] следует, что автор заставил В. А. Плескова сознаться в совершении такой ошибки**. Разъяснению порочности «отождествления» посвящен большой раздел его

идущих на трех межфазовых границах цепи [13]. Здесь e — электрон, а индекс указывает фазу, в которой находятся частицы. Каждый из этих процессов не только можно реализовать отдельно от остальных, создав соответствующую границу цепи, но можно измерить его скорость и влияние на него любых факторов. Реальность этих процессов, таким образом, не зависит от крушения или возникновения каких-либо теорий. Соответственно разделению реакции (1) в цепи на три независимых процесса (2), (3) и (4) э. д. с. фактически распадается на три слагаемых, т. е. соответственно числу межфазовых границ, а не числу электродов цепи. Можно, конечно, разбить химическую реакцию только на два процесса, т. е. по числу электродов цепи, как это делает Е. А. Каневский, но тогда нужно иметь в виду не указанные реальные процессы (2), (3) и (4), фактически протекающие на границах фаз, а некоторые условные процессы, не существующие в природе, но отвечающие требованию, чтобы их сумма дала реакцию (1). Число возможных разложений (1) на два таких условных процесса, конечно, неограниченно велико.

* В последней статье Е. А. Каневский оспаривает наше исправление, т. е. утверждает, что работа его «электродного процесса», включающего перенос иона из металла в раствор, не зависит от разности потенциалов между металлом и раствором. Мы, однако, считаем, что вопрос о существовании зависимости работы переноса иона из металла в раствор от разности потенциалов между ними, т. е. вопрос о зависимости работы процесса Е. А. Каневского от этой разности потенциалов настолько ясен, что он не может быть предметом дискуссии в Журнале физической химии.

** Кстати, просмотрев короткие заметки В. А. Плескова [10, 11] о шкале Е. А. Каневского, мы не нашли в них того признания ошибки «отождествления», о которой заявляет Е. А. Каневский.

статьи [1], поскольку «отождествление», как заявляет Е. А. Каневский, это и есть основная ошибка теории Нернста, которую неспособны понять ее адепты.

Достаточно только задать вопрос, о каком электродном потенциале говорит везде Е. А. Каневский, чтобы выявилась несостоятельность всей проблемы «отождествления». Действительно, заявляя о недопустимости отождествления электродного потенциала со скачком потенциала металл/раствор, Е. А. Каневский говорит, очевидно, не о всем известном и повседневно измеряемом электродном потенциале, т. е. об э. д. с. цепи из данного и вспомогательного электрода, поскольку по отношению к этой величине физически невозможно совершить ошибку «отождествления». Но он не говорит и об абсолютном электродном потенциале, поскольку этим термином называют именно скачок металл/раствор, а потому здесь «отождествление» не ошибка, а просто применение термина в обычном его понимании. Итак, в обвинении Е. А. Каневского речь идет не об обычном и не об абсолютном электродном потенциале, а об электродном потенциале по Е. А. Каневскому, и вся ошибка «отождествления» состоит попросту в том, что под термином «потенциал отдельного электрода» или «абсолютный электродный потенциал» пока подразумевается не то, что подразумевает под этим Е. А. Каневский.

Трудно понять, каким образом отличие принятой терминологии от той, которую предлагает Е. А. Каневский, и которая, очевидно, ни для кого не обязательна, удалось изобразить в статье Е. А. Каневского, как «заблуждение», выявленное автором предложения, и тем более как доказательство ошибочности теории Нернста. Еще труднее понять, для какой цели Е. А. Каневский заполнил другой обширный раздел своей статьи [1] разъяснениями действительных, т. е. общеизвестных недостатков теории Нернста; ведь эти недостатки были выяснены А. Н. Фрумкиным (1919 г.), затем Н. А. Изгарышевым (1926 г.) и другими исследователями задолго до публикации статей Е. А. Каневского и вне всякой связи с его предложением.

Мы считаем излишним рассматривать намеки автора на то, что дискуссия по его предложению носила принципиальный и даже философский характер, что она привела к новому решению вопроса о «сущности электродного потенциала», его «природе» и т. д., поскольку совершенно неясно, как подобные вопросы могут решаться на базе предложения «называть электродным процессом переход иона из металла в раствор с одновременным выносом электрона из металла в вакуум».

В заключение отметим, что только недоумение могут вызвать попытки Е. А. Каневского приписать авторство или часть авторства в своем предложении Е. Н. Гапону, Н. А. Изгарышеву и другим ученым, поскольку в статьях и книгах этих ученых нет заявления о том, что они предложили такое понятие об электродном процессе.

Заканчивая рассмотрение дискуссии по предложению Е. А. Каневского, мы хотим подчеркнуть, что целесообразность введения понятий, подобных электродному потенциалу Е. А. Каневского, может быть доказана не дискуссионными статьями, а только плодотворным их применением в научных исследованиях.

Поступила
18.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, **27**, 296, 1953.
2. О. Д. Хвольсон, Курс физики, Госиздат, т. IV, 1925, стр. 147, 180.
3. Там же, стр. 179.
4. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, **22**, 1387, 1948.
5. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, **24**, 254, 1950.
6. Е. Н. Гапон, Журн. физ. химии, **20**, 1025, 1946.
7. Е. Н. Гапон, Журн. физ. химии, **20**, 1209, 1946.
8. В. А. Плесков и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, **23**, 101, 1949.
9. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, **24**, 1511, 1950.
10. В. А. Плесков, Журн. физ. химии, **23**, 104, 1949.
11. В. А. Плесков, Журн. физ. химии, **24**, 379, 1950.
12. Б. В. Эршлер и В. А. Плесков, Журн. физ. химии, **25**, 1258, 1951.
13. Б. В. Эршлер, Усп. химии, **21**, 237, 1952.

СОДЕРЖАНИЕ

И. Л. Ройх и А. И. Щербак. О заряженности фотографически активных частиц, выделяемых металлами при атмосферной коррозии 769
И. И. Иоффе. Цепное окисление фенола 772
А. С. Свердлин. Термодинамические функции галоидопроизводных метана. II. Термодинамические функции хлор- и иодпроизводных метана 780
Л. М. Елина, Т. И. Борисова и Ц. И. Залкинд. Процесс электрохимического выделения кислорода на никеле 785
Р. И. Милютинская и Х. С. Багдасарьян. Исследования в области механизма радикальных реакций. III. Распад перекиси бензоила и ее п, п′-динитро- и п, п′-диметокси-производных в бензоле и нитробензоле . . 797
Т. В. Калиш и А. Н. Фрумкин. Влияние положения точки нулевого заряда на электровосстановление аниона $S_2O_8^{--}$ на капельном электроде . . 801
А. Н. Жданова. Электрохимическое исследование процессов на поверхности кристаллов сульфидов тяжелых металлов. 806
В. В. Серпинский, С. А. Войткевич и Н. Ю. Любошиц. Определение давления насыщенного пара некоторых душистых веществ. II. 810
В. А. Кожеуров и Д. М. Лаптев. О некоторых металлургических равновесиях с участием кислых шлаков 814
В. В. Лосев и Б. Н. Кабанов. Электрохимическое поведение железа в горячих концентрированных растворах щелочи. I. 824
Г. К. Боресков, В. А. Дзисько и Н. П. Ясевич. Влияние состава алюмокремневых катализаторов на их активность в процессе разложения этилового спирта 837
Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров и Н. М. Стафеева. Восстановление окислов меди графитом 843
В. Т. Славянский и Н. Г. Гуткина. Об ошибке при измерении вязкости расплавов, связанной термическим расширением платиновых шариков торзионных вискозиметров 851
А. Т. Вартанян и И. А. Карпович. О фотопроводимости окрашенных органических пленок при освещении видимым светом 856
|И. Г. Щербаков| и И. Л. Агафонов. Катодная поляризация при осаждении меди из пирофосфатных растворов 865
П. Г. Маслов. О роли взаимодействий при колебаниях молекул 873
К. М. Горбунова и А. А. Никифорова. Восстановление никеля гипофосфитом I. Условия образования и некоторые свойства покрытий . . . 883
К. М. Горбунова и А. А. Никифорова. Восстановление никеля гипофосфитом. II. Вопросы механизма реакции 897
С. В. Горбачев и И. В. Кудряшов. Зависимость парциальных давлений системы толуол — 2,2,4-триметилпентон от состава при температуре 40° С 902
Б. А. Смирнов и А. А. Предводителев. Измерение скорости звука в бинарной системе CH_3OH — C_6H_{14}, имеющей критическую температуру растворения. 906
В. В. Лосев и Б. Н. Кабанов. Электрохимическое поведение железа в горячих концентрированных растворах щелочи. II. 914
Р. Ш. Малкович и В. А. Колесова. Спектры комбинационного рассеяния некоторых кремнеорганических соединений. 926
Б. Б. Кудрявцев. Скорости звука в жидкостях и физико-химические свойства жидкостей 930
Э. А. Разумовская и М. М. Кусаков. Двухмерный метод характеристики температурной зависимости вязкости смазочных масел методом сдувания тонкого слоя. 936

Дискуссия

В. З. Алексеев. Взаимосвязь между деформацией и диссоциацией молекул 945
Б. В. Эршлер. О дискуссии по „абсолютной“ шкале потенциалов. 957

Т-04051 Подписано к печати 11/VI 1954 г. Печ. л. 16,44+3 вклейки
Уч.-изд. л. 18,4 Формат бумаги 70×108$^1/_{16}$. Бум. л. 6. Зак. 266. Тираж 4475 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 18 руб.